



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

JESSIKA DE SOUZA ROSSI

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de
óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico

São José do Rio Preto
2016

JESSIKA DE SOUZA ROSSI

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de
óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista —Júlio de Mesquita Filho, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

Co-orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto

2016

Rossi, Jéssika de Souza.

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico / Jéssika de Souza Rossi. -- São José do Rio Preto, 2016

75 f. : il., tabs.

Orientador: Maurício Boscolo

Coorientador: Diogo Paschoalini Volanti

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Metais de terras raras. 3. Catálise heterogênea. 4. Óxidos. 5. Biocombustíveis. 6. Biodiesel. I. Boscolo, Maurício. II. Volanti, Diogo Paschoalini. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

JESSIKA DE SOUZA ROSSI

Influência de elementos terras raras nas propriedades catalíticas de
óxidos derivados de hidrotalcitas para produção de biodiesel etílico

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista —Júlio de Mesquita Filho, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

Co-orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Mauricio Boscolo
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
UFMA – São Luís

São José do Rio Preto

25 de fevereiro de 2016

*Dedico essa conquista aos meus pais (in
memorian), que apesar das suas dificuldades e
simplicidade sempre me apoiaram a estudar.*

Obrigado por tudo, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa conquista, pela sabedoria concedida em todas as situações desse caminho de aprendizado.

Agradeço à toda a minha família, em especial a minha avó Maria, pelo apoio, compreensão e esforços durante esses anos que permitiram que essa etapa fosse concluída.

Ao Profs. Drs. Maurício Boscolo pela oportunidade, orientação e confiança em mim depositada. E ao Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti pelo amparo nesse projeto.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processo FAPESP 2014/20504-6) pela bolsa e auxílio financeiro.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de incentivo a pesquisa.

Aos meus grandes amigos Adriano Maioralli, Naiara Cantão, Amanda Coto, Danielly Pereira Garcia, Jéssica Coelho, Carina Rodrigues, Natália Faraguti e grupo Júbilo por toda ajuda e motivação.

Aos meus amigos de laboratório Daniela (técnica), Adônis, Marcelo, Pâmela, Janaína, Júnior, Bianca, Marcos e Olavo pelos ótimos momentos de risadas com vocês.

RESUMO

Em crescente produção nacional, a síntese de biodiesel industrial ocorre por transesterificação na presença de catalisadores homogêneos alcalinos. Embora esse processo apresente elevado rendimento, as etapas adicionais de purificação do produto e a possibilidade de ocorrer saponificação fazem com que novas formas de produção desse biocombustível sejam desenvolvidas, como, por exemplo, empregando a catálise heterogênea. Dentre os materiais estudados, proponentes à função de catalisadores, tem-se os óxidos mistos de magnésio e alumínio, provenientes da calcinação das hidrotalcitas, que podem ser dopados com diferentes metais, melhorando sua atividade catalítica. O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo das características de óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas a partir de suas dopagens com lantanídeos. Sendo assim, a discussão dos resultados foi dividida em dois capítulos. O Capítulo 2 apresenta os efeitos que os íons La, Ce e Lu, nas quantidades de 1,0 e 2,0% em mol, promoveram sobre as propriedades físico-químicas das hidrotalcitas e sobre a atividade catalítica dos óxidos na produção de biodiesel. A reação de transesterificação foi realizada com óleo de soja e etanol (proporção 1:20 m/m óleo/etanol) e 20% de catalisador (massa do catalisador/massa de óleo), a 120°C por 14 horas. Os óxidos dopados com 1,0% apresentaram rendimentos superiores a aqueles dopados com 2,0%, sendo MgAl_2La e MgAl_2Lu os que apresentaram maiores rendimentos, com 80 e 84%, respectivamente. No Capítulo 3, é relatado o efeito que a utilização de energias de alta-frequência, como as micro-ondas e ultrassom, provocou na estrutura, textura e na qualidade dos cristais dos sólidos obtidos. Sendo assim, três séries de hidrotalcitas com 5,0% em mol de lantanídeos (La, Ce, Yb, Lu) foram preparadas por coprecipitação (síntese convencional), coprecipitação assistida por ultrassom e coprecipitação seguida de tratamento com micro-ondas. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e análise da área superficial específica por adsorção de N_2 . Para os sólidos envolvendo La e Ce, íons com grandes raios, houve formação de fase segregada. No entanto, o uso de ultrassom e micro-ondas apresentaram mudanças significativamente na estrutura do material, indicando melhoras na inserção desses metais na rede lamelar das hidrotalcitas, além de aumento na área superficial dos óxidos.

Palavras-chave: hidrotalcita; óxidos mistos; biodiesel; lantanídeos; catálise heterogênea.

ABSTRACT

On increasing national production, the industrial biodiesel synthesis occurs by transesterification in the presence of alkaline homogeneous catalysts. Although this process presents high yield, additional steps of purification of the product and the possibility to occur saponification make new ways of biofuels production are developed, such as heterogeneous catalysis. Among the studied materials for catalysts function there are mixed oxides of magnesium and aluminum from hydrotalcites calcination which may be doped with various metals to improve their catalytic activity. This paper aimed to study the mixed oxide characteristics from hydrotalcites doped with lanthanides. Thus, the discussion of the results were divided into two chapters. The chapter 2 shows the effects of the ions La, Ce and Lu in the amount of 1.0 to 2.0% promoted on the physicochemical properties of the hydrotalcites and the catalytic activity of the oxides in the production of biodiesel. The transesterification reaction was carried out using soybean oil and ethanol (ratio 1:20 w/w oil/ethanol) and catalyst 20% (mass catalyst/oil mass) at 120°C for 14 hours. The oxides doped with 1.0% had higher income than ones doped with 2.0%, and MgAl_2La MgAl_2Lu being the highest yields with 80 and 84%, respectively. In the Chapter 3 is reported the effect that the use of high-frequency energy such as microwaves and ultrasound have led to the structure, texture and quality of the crystals of solids. Thus, three series of hydrotalcites with 5.0% lanthanides (La, Ce, Yb, Lu) were prepared by co-precipitation (conventional synthesis) co-precipitation assisted by ultrasound and co-precipitation followed by treatment with microwave. The materials were characterized by the X-ray diffraction (XRD), the infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and the analysis of the specific surface area by N_2 adsorption. For the solids that involve La and Ce, large radius ions, there was segregated phase formation, however, the use of ultrasound and microwaves significantly improved the insertion of these metals lamellar lattice of hydrotalcites, beyond the increase of the surface area of the oxides.

Keywords: hydrotalcite; mixed oxides; biodiesel; lanthanides; heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos.	19
Figura 2. Fontes de ácidos graxos para produção de biodiesel no Brasil (nov/2015)	20
Figura 3. Mecanismo para transesterificação de triglicerídeo em meio alcalino.	22
Figura 4. Mecanismo para transesterificação de triglicerídeo em meio ácido.	22
Figura 5. Comparação entre brucitas e hidrotalcitas.	24
Figura 6. Esquema da formação de óxido misto proveniente da calcinação de hidrotalcita.	28
Figura 7. Aplicações de hidrotalcitas em diversas áreas.	31
Figura 8. Mecanismo catalítico de sólidos contendo sítios ácidos e básicos de Lewis pela formação de alcóxidos (A) ou pela ativação da carbonila (B).	32
Figura 9. Difrátogramas de raios X para as HTs dopadas com lantanídeos.	49
Figura 10. Efeito da variação do raio iônico no tamanho do cristalito.	51
Figura 11. Difrátogramas para os óxidos mistos provenientes das hidrotalcitas dopadas com lantanídeos.	51
Figura 12. Perfil termogravimétrico para as séries de hidrotalcitas estudadas.	54
Figura 13. Espectros de FTIR-ATR das amostras de hidrotalcitas.	55
Figura 14. Rendimentos catalíticos obtido nas reações de transesterificação para produção de biodiesel.	56
Figura 15. Estrutura de uma hidrotalcita	62
Figura 16. Esquema da síntese de HT assistida com ultrassom.	65
Figura 17. Difrátogramas de raios X para as séries de síntese das HTs. Em (A) Série da síntese convencional; (B) série da síntese com ultrassom e (C) série da síntese com micro-ondas.	69
Figura 18. Difrátogramas dos óxidos mistos provenientes das HTs dopadas com lantanídeos e sintetizadas por (A) Síntese Convencional; (B) Ultrassom e (C) Micro-ondas.	69
Figura 19. Espectros de FTIR-ATR das HTs estudadas. (A) Síntese convencional; (B) síntese com ultrassom e (C) síntese com micro-ondas.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das formas de produção de biodiesel discutidas na literatura. ..	21
Tabela 2. Formas de síntese de hidrotalcitas descritas na literatura.	26
Tabela 3. Relação dos elementos denominados terras raras.	33
Tabela 4. Dados cristalográficos das hidrotalcitas.	50
Tabela 5. Parâmetro de célula (a), Tamanho do cristalito (D) e Área superficial específica (SBET) para os óxidos mistos.	52
Tabela 6. Variação de massa total (Δm_T) e para os dois eventos (Δm_1 e Δm_2) das hidrotalcitas dopadas com Ln.	53
Tabela 7. Parâmetros de rede das hidrotalcitas.	70
Tabela 8. Dados cristalográficos para os óxidos dopados com lantanídeos.	70
Tabela 9. Área superficial específica dos óxidos sintetizados estudados.	72

LISTA DE ABREVIações

HT	Hidrotalcita
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
Ln	Lantanídeos
FTIR – ATR	Espectrofotometria no infravermelho por Transformada de Fourier – Reflectância total atenuada
US	Ultrassom
MO	Micro-ondas
Ox	Óxido
S _{BET}	Área superficial Específica
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
TGA	Análise Termogravimétrica
XRD	Difração de Raios X
d	Espaçamento basal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. CAPÍTULO I : <i>Revisão bibliográfica</i>	16
2.1 INTRODUÇÃO.....	17
2.2 BIODIESEL	18
2.3 TIPOS DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	20
2.3.1 Catálise homogênea	21
2.3.2 Catálise heterogênea	23
2.4 HIDROTALCITA	24
2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA HIDROTALCITAS.....	25
2.5.1 Coprecipitação ou método sal-base	27
2.5.2 USo de radiação micro-ondas e de ultrassom no preparo de HT.....	29
2.6 APLICAÇÕES DE HIDROTALCITAS	31
2.7 ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	32
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
2.8.1 Análise termogravimétrica.....	34
2.8.2 Difração de raios X	35
2.8.3 Espectroscopia de infravermelho	36
2.8.4 Análise da área superficial específica.....	36
2.9. REFERÊNCIAS	38
3. CAPÍTULO II : <i>Síntese, caracterização e avaliação do potencial catalítico de óxidos derivados de hidrotalcitas dopadas com lantanídeos (La, Ce, Lu) na produção de biodiesel etílico</i>	43
3.1. INTRODUÇÃO	44
3.2. MATERIAL E MÉTODO	46
3.2.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	46
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	47
3.2.3 TESTE CATALÍTICO	47
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	48
3.3.1.1 Difração de raios X (DRX)	48
3.3.1.2 Análise térmica.....	53
3.3.1.3 Espectroscopia de infravermelho	54
3.3.2 TESTE CATALÍTICO	55
3.4. CONCLUSÃO.....	57
3.5. REFERÊNCIAS	58
4. CAPÍTULO II : <i>Influência de ondas ultrassônicas e micro-ondas na síntese e tratamento de hidrotalcitas e de seus óxidos</i>	61
4.1. INTRODUÇÃO	62

4.2. MATERIAL E MÉTODOS	64
4.2.1 SÍNTESE DOS SÓLIDOS POR COPRECIPITAÇÃO	64
4.2.2 SÍNTESE DE HTS POR COPRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM	64
4.2.3 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM MICRO-ONDAS.....	66
4.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	66
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	67
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	71
4.3.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	72
4.4. CONCLUSÃO.....	73
4.5. REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Sendo a matriz energética atual fortemente dependente dos combustíveis fósseis, os biocombustíveis se apresentam como boas alternativas para as possíveis crises econômicas e o cuidado com o meio ambiente.

No Brasil, os biocombustíveis mais usados são etanol e o biodiesel. Em 2014, o país se posicionou, juntamente com a Alemanha, como segundo maior produtor de biodiesel com 3,4 milhões de m³ e uma distribuição regional de produção que destaca o Centro-Oeste com 43,8% e o Sul com 37%. Com relação a demanda, o país foi o segundo maior consumidor de biodiesel em 2014 (3,4 milhões de m³) e até novembro de 2015 apresentava consumo de 3,6 milhões de m³ (BRASIL, 2015).

Em 2005, foi introduzido no país O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que busca promover ação estratégica no que se refere ao desenvolvimento do mercado de biodiesel considerando as características técnicas, econômicas, sociais e ambientais. As principais medidas adotadas para isso estão dispostas na lei 11.097/05 (BRASIL, 2005) e concede isenções de impostos aos produtores que incluem a agricultura familiar na sua cadeia produtiva como forma de redução das desigualdades regionais, comercializa o biodiesel através dos leilões de menor preço entre produtores e a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), além de exigir a adição de biodiesel ao diesel mineral, tendo sido estipulada a obrigatoriedade da mistura em um percentual mínimo de 2% (B2) até janeiro de 2008 e B5 até janeiro de 2013. Como resposta da rápida ascensão de produção o B5 foi antecipado em 3 anos, se tornando obrigatório em janeiro de 2010, e já é encontrada a mistura B7 desde novembro de 2014, tornando o programa bem sucedido (PRADO, 2015).

Nesse cenário, o desenvolvimento de novas pesquisas para produção do biocombustível se torna propício. A idéia do trabalho aqui descrito consistiu na produção de biodiesel etílico por catálise heterogênea, rompendo com o método de produção mais aplicado, a catálise alcalina homogênea com utilização de metanol. O estudo propôs verificar os efeitos dos elementos terras raras como dopantes de óxidos mistos provenientes de hidrotalcita, objetivando a produção de biodiesel a partir de óleo de soja e etanol.

O trabalho aqui apresentado foi dividido em três capítulos, sendo o primeiro referente a revisão bibliográfica do assunto. Os objetivos, a metodologia e os resultados obtidos foram divididos em dois artigos a serem apresentados nos Capítulos II e III.

No Capítulo II, foi dado o enfoque na síntese e caracterização de óxidos derivados de hidrotalcitas dopadas com La, Ce e Lu conferindo sua viabilidade como proponentes a catalisadores para produção de biodiesel etílico com óleo de soja.

Já no Capítulo III, o enfoque foi estudar o efeito que energias de alta-frequência, ultrassom e micro-ondas, provocam sobre as propriedades estruturais e de textura de hidrotalcitas dopadas com lantanídeos e de seus respectivos óxidos.

Os artigos apresentados ainda não foram publicados e suas configurações finais se adequarão aos padrões das revistas de interesse.

2. CAPÍTULO I

Revisão Bibliográfica

2.1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial se caracteriza por uma grande dependência aos combustíveis fósseis, tal como, carvão, petróleo e gás natural, fazendo-se necessária a busca por fontes alternativas de energia, com o objetivo de criar um refúgio para as possíveis crises econômicas decorrentes do limitado número de reservas dos combustíveis não renováveis e da instabilidade em seus preços (CHANG, 2007; CHAMPANGNE, 2007), além do aperfeiçoamento tecnológico e cuidado com o meio ambiente.

A Agência de Energia Internacional (IEA, 2007) revela que a tendência é de se aumentar a demanda por biocombustíveis, seja como forma de se atenuar os efeitos do aquecimento global, seja supondo o aumento dos incentivos no desenvolvimento desses materiais em função da escassez de combustíveis fósseis.

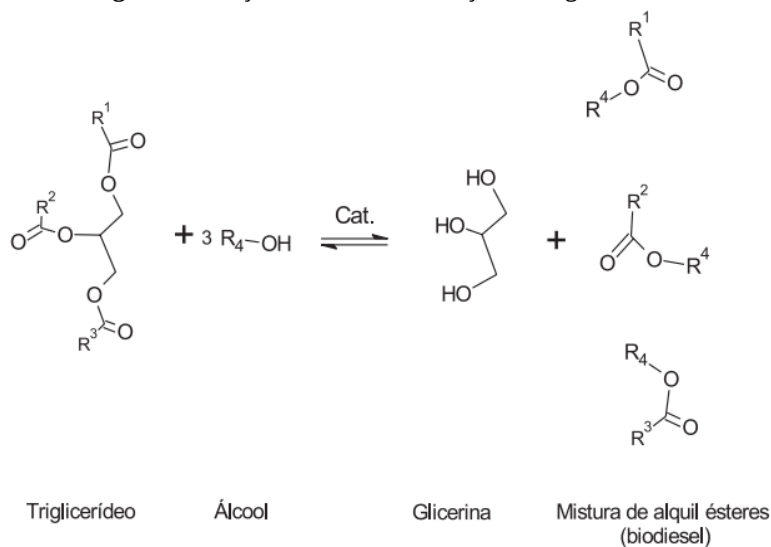
A lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 (BRASIL, 1997) define biocombustível como sendo combustíveis líquidos e gasosos derivados da biomassa que podem ser empregado diretamente ou mediante alteração em motores à combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, substituindo parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Tais combustíveis apresentam como características vantajosas sua disponibilidade a partir da biomassa, além de serem ambientalmente menos agressivos, sendo uma alternativa segura e sustentável.

A área de transporte é o 2º maior setor consumidor de energia, perdendo apenas para o setor industrial, posição essa que a coloca como o possível setor mais forte de demanda de energia para o futuro, podendo representar entre os anos de 2006 e 2030 cerca de 75% do aumento previsto na demanda de petróleo, com uma estimativa de aumento média de 1,8% entre os anos de 2005 e 2035 (ATABANI et al., 2012).

No Brasil, o setor de transporte teve um aumento na demanda de energia em uma taxa anual média de 4,1% entre 1990 e 2012 (BRASIL, 2014). Quanto ao uso de biocombustível no país, os dois principais líquidos nacionais são o etanol, proveniente da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e acrescentado ao diesel de petróleo em diferentes proporções.

2.2 BIODIESEL

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia linear obtido por esterificação de ácidos graxos ou, principalmente, por transesterificação de triglicerídeos (ARANSIOLA et al., 2014). A transesterificação ou alcoólise consiste na junção dos triglicerídeos com álcool na presença de um catalisador para formação de ésteres alquílicos e glicerina. Esse processo é realizado em três etapas consecutivas e reversíveis, e embora a estequiometria da reação seja de uma proporção molar de 3:1 de álcool por triglicerídeo (Figura 1), devido a esse caráter reversível o álcool é usualmente adicionado em excesso (GERIS et al., 2007), sendo o metanol o mais aplicado devido à maior eficácia na conversão dos ésteres.

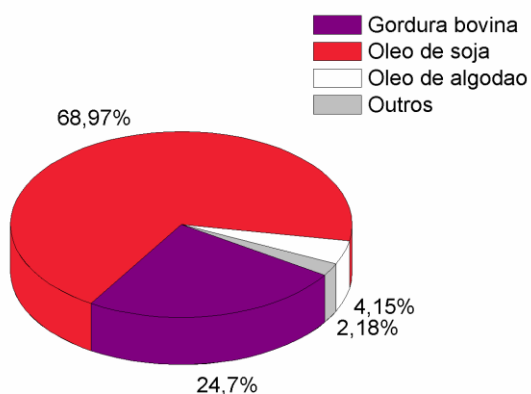
Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos.

Fonte: (LÔBO; FERREIRA, 2009)

Os principais óleos vegetais utilizados para a finalidade são óleo de girassol, de soja, de colza, de palma, pinhão manso e de algodão. As gorduras (óleos de peixe, banha de porco, óleo de galinha, gordura bovina, etc.), embora mencionadas são menos estudadas que os óleos de origem vegetal. Outra fonte de ácidos graxos em ascensão são os óleos de microalgas que apresentam produtividade de 200 a 300 vezes superior as plantas oleaginosas (SAMPAIO, 2008).

No Brasil, a fonte de ácidos graxos mais utilizada para produção de biodiesel é o óleo de soja, sendo responsável por aproximadamente 69% da produção total em novembro de 2015 (ANP, 2015), seguido da utilização de gordura bovina (25%) e óleo de algodão (4%), conforme Figura 2.

Figura 2. Fontes de ácidos graxos para produção de biodiesel no Brasil (nov/2015)



Outros: óleo de fritura, óleo de porco, gordura de frango e demais materiais graxos

FONTE: (ANP,2015)

Em uma comparação com o diesel de petróleo tem-se que o biodiesel apresenta poder calorífico de $\sim 37 \text{ MJ L}^{-1}$, que é cerca de 9% menor que o diesel fóssil, no entanto, pode ser igualmente comparável ao diesel de petróleo no que se refere ao bom desempenho no motor com relação a potência e ao torque. Além disso, apresenta baixa toxicidade, maior viscosidade e consequentemente maior lubricidade do que o diesel mineral, dando a ele vantagens no que diz respeito à deterioração dos motores, além de possuir um ponto de fulgor mais alto, o que o torna mais seguro (LOTERO et al., 2005).

2.3 TIPOS DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na Tabela 1 estão descritas as principais rotas catalíticas apresentadas na literatura para produção de biodiesel, bem como as vantagens e desvantagens inerentes a cada uma delas.

Tabela 1. Comparação das formas de produção de biodiesel discutidas na literatura.

Catalisador	Vantagens	Desvantagens
Homogêneo Alcalino	Reação rápida (4000 vezes mais rápida que a transesterificação ácida); Requer pouca energia; Catalisadores são relativamente baratos.	Necessidade de remoção da acidez livre; Necessidade de purificação do produto; Possibilidade de formação de sabão; Geração de águas residuais.
Homogêneo Ácido	Insensível ao teor de ácidos graxos livres.	Reação muito lenta; Possibilidade de corrosão do reator.
Heterogêneo Alcalino	Condições brandas e baixa necessidade de energia; Fácil separação do catalisador do produto; Possibilidade de recuperação/reuso do catalisador.	Desativação do catalisador quando exposto ao ar; Sensível ao teor de ácidos graxos livres no óleo; Possibilidade de lixiviação dos sítios catalíticos básicos.
Heterogêneo Ácido	Insensível ao teor de ácidos graxos livres do óleo; Ocorre a transesterificação e esterificação simultaneamente; Fácil separação do catalisador e do produto.	Maior proporção molar álcool/óleo; Energia intensa (maior tempo de reação e maiores temperaturas); Possibilidade de lixiviação dos sítios catalíticos ácidos;
Enzimático	Possibilidade de reutilização e regeneração do catalisador; Insensível aos teores de ácidos graxos livres; Baixas temperaturas para reação; Necessidade de apenas uma etapa de purificação.	Velocidade de reação muito lenta; Alto custo; Sensível a metanol;

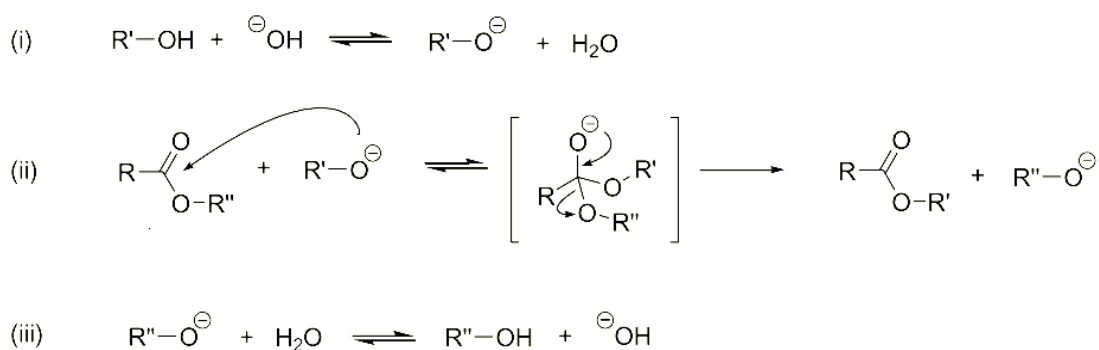
Fonte: LEE; LAM; MOHAMED, 2010; NARASIMHARAO; WILSON; LEE, 2007.

2.3.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA

A catálise homogênea para produção de biodiesel apresenta vantagens como alta conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos e operações a baixas temperaturas e pressões. No entanto, apresenta desvantagens típicas do processo, como: o não reaproveitamento do catalisador, necessidade de baixo teor de água nos insumos para evitar saponificação e possibilidade de hidrólise dos ésteres gerados, além de produzir glicerol de baixa qualidade (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Em caso de catálise alcalina, ocorre a formação de um alcóxido reativo que promove o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do triglicerídeo, formando assim um intermediário tetraédrico que, após sofrer rearranjo, levará à formação do éster e do glicerol, conforme Figura 3.

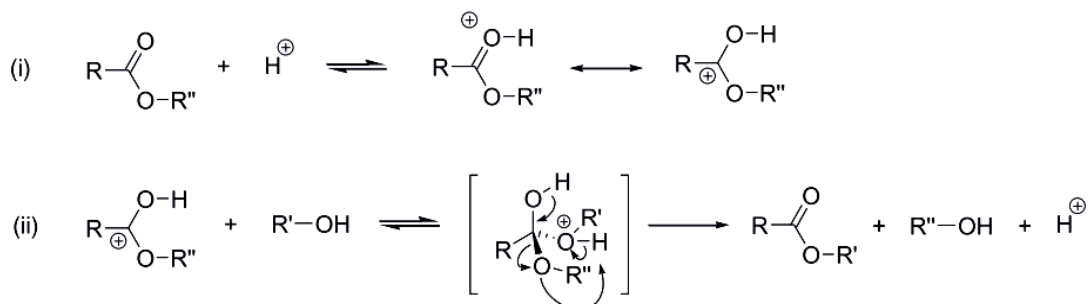
Figura 3. Mecanismo para transesterificação de triglicerídeo em meio alcalino.



Fonte: (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013)

Já no caso da catálise ácida, o ataque eletrofílico do H^+ sobre o oxigênio do triglicerídeo promove a formação de um carbocátion que sofrerá um ataque nucleofílico do álcool empregado na reação, havendo a formação do intermediário tetraédrico, seguido de seu rearranjo e formação de éster e glicerol (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013), conforme Figura 4.

Figura 4. Mecanismo para transesterificação de triglicerídeo em meio ácido.



Fonte: (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013)

Independente do sistema catalítico adotado nas reações de transesterificação, o catalisador deve promover o ataque nucleofílico do oxigênio do álcool empregado ao carbono da carbonila do triglicerídeo ocorrendo, conseqüentemente, o deslocamento do glicerol em condição de equilíbrio químico.

2.3.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

As reações de transesterificação envolvendo catálises heterogêneas se processam da mesma forma como já citado para os sítios catalíticos ácidos e alcalinos e apesar de apresentarem cinética lenta, tal desvantagem é contrabalanceada pelo reaproveitamento do catalisador, facilidade de substituição de metanol por etanol e produção de glicerol mais valorizado.

Na catálise heterogênea normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gasosos e para que se processe a reação os reagentes sofrem difusão em fase gasosa ou líquida, depois suas moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador onde se encontram os sítios ativos seguida de adsorção dissociativa. Após isso, acontece a difusão superficial formando os produtos que serão dessorvidos para o meio reacional. Esse processo se repete até o consumo de todas as moléculas de reagentes

Existem muitos catalisadores heterogêneos aplicados a síntese de biodiesel, os mais comuns são óxidos inorgânicos e em crescente estudo nos últimos anos, zeólitas e óxidos mistos oriundos de hidrotalcitas (RAMOS et al., 2011).

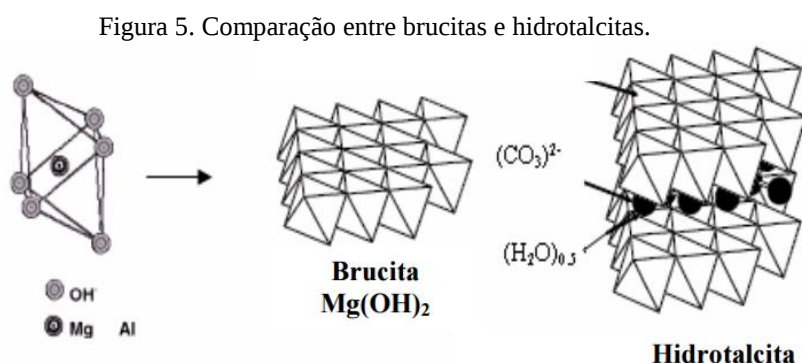
Em resumo, os catalisadores tanto homogêneos quanto heterogêneos, apresentam benefícios e limitações para seu uso, porém o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos requer constante investigação para novas composições e

otimização na utilização, tendo em vista se obter materiais produzidos majoritariamente por elementos abundantes, de baixa toxicidade, robustos e eficientes.

2.4 HIDROTALCITA

Hidrotalcita (HT) também conhecida como argila aniônica por conter ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio é o nome dado para designar Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) sintético ou natural.

Estruturalmente, a HT pode ser comparada ao mineral brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, conforme Figura 5.



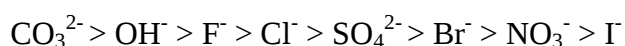
FONTE: CREPALDI; VALIM, 1998.

No caso das brucitas os cátions do magnésio estão localizados no centro de octaedros regulares e em seus vértices ânions hidroxila, tais octaedros são unidos pelas arestas de forma plana, constituindo lamelas neutras.

Nas HTs estão presentes magnésio e alumínio, que se localizam no centro do octaedro com os ânions hidroxila em seus vértices, formando camadas planas e positivamente carregadas que são mantidas por ligações de hidrogênio (CONSTANTINO; CUNHA; FERREIRA, 2010). A densidade de carga positiva dos

cátions divalentes e trivalentes é contrabalanceada pelos ânions carbonato na região interlamelar, onde estão presentes também moléculas de água.

Apesar dos ânions carbonato serem os mais comumente encontrados outros ânions (orgânicos e inorgânicos) podem ocupar a região interlamelar (BELLOTO et al., 1996) e essa variação é um fator de grande importância para a síntese de HTs, visto que está relacionada com a capacidade de estabilização da estrutura lamelar. Miyata (1983) classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar como:



Sendo assim, o tamanho, a orientação e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila presentes na lamela são fatores que afetam e que determinam o espaçamento interlamelar.

2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA HIDROTALCITAS

Dentre as formas de se preparar as argilas do tipo hidrotalcita pode-se citar: método sal-base ou coprecipitação (mais empregado), método sal-óxido, síntese hidrotérmica, síntese sol-gel, entre outros (CREPALDI; VALIM, 1998), conforme Tabela 2.

Tabela 2. Formas de síntese de hidrotalcitas descritas na literatura.

Método	Descrição
Sal-base ou coprecipitação	Consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Pode ser realizada a pH constante ou variado. ✓ Apresenta maior versatilidade no controle das condições. ✓ Aparato oneroso (coprecipitação a pH constante).
Sal-óxido	Reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. ✓ Nem todas as combinações de síntese são possíveis, deve-se ser possível a obtenção de um óxido divalente que reaja com a solução do metal trivalente, mas não reaja rapidamente com a água, além disso, o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.
Hidrotérmica	Os cátion divalentes e trivalentes são provenientes de óxidos. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. ✓ Realizadas em altas pressões e temperaturas.
Sol-gel	Consiste na reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvido em uma pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução de tri-sec-butoxido de alumínio. A mistura é então aquecida com refluxo e agitada durante a formação do gel. ✓ Produção de materiais com excelentes propriedades texturais, como tamanho de poros controlado e elevada área superficial específica.
Troca iônica	Consiste na troca aniônica de íons interlamelares a partir de um precursor previamente preparado, isso por que a estrutura de empilhamento das lamelas e o aprisionamento de ânions no espaço interlamelar por atração eletrostática favorecem a difusão desses íons. ✓ Deve-se considerar a ordem de classificação de ânions quanto a sua capacidade de estabilização.
Outros	Método eletroquímico, método da uréia, hidrólise induzida, troca iônica em meio ácido, métodos alternativos utilizando micro-ondas e ultrassom.

Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998.

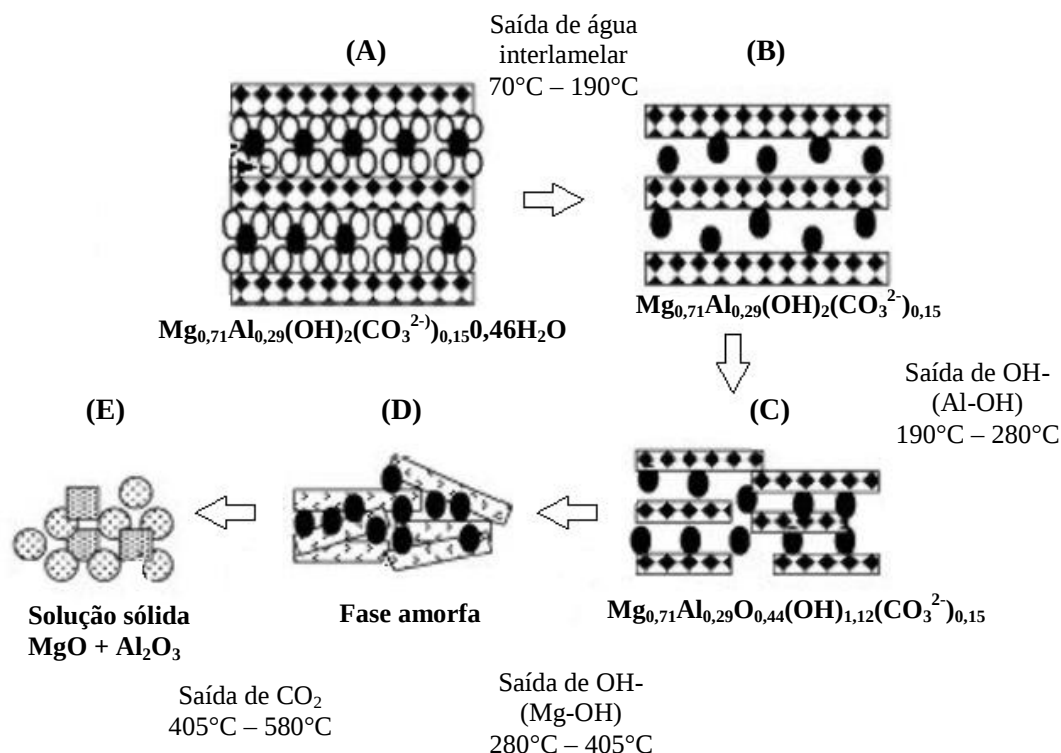
2.5.1 COPRECIPITAÇÃO OU MÉTODO SAL-BASE

O método sal-base consiste na adição das soluções contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes a uma solução do ânion a ser intercalado. Para os ânions CO_3^{2-} é comumente usado o Na_2CO_3 . A agitação da suspensão, a temperatura, a concentração das soluções bem como a velocidade de adição de uma solução sobre a outra devem ser controladas. A coprecipitação pode ser realizada a pH constante ou variado e, para ambas as formas, é geralmente usada solução de hidróxido para controlar o pH. No caso da síntese a pH constante, faz-se necessário a utilização de potenciômetro e de tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas ao mesmo tempo, já para a síntese a pH variável apenas o pH final da suspensão é controlado.

O controle do pH e da temperatura são imprescindíveis para evitar a formação de hidróxidos simples, visto que a precipitação dos hidróxidos deve acontecer simultaneamente evitando a formação de fases segregadas dos metais (DE ROY et al., 1992).

Outro fator que influencia na segregação de fases das HTs é a proporção molar entre metal divalente e trivalente. A razão entre os cátions divalentes e trivalentes pode variar de 1 a 8, no entanto, apenas na faixa de 2 a 4 que se obtém HTs puras. Para valores fora dessa faixa são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais individuais (RODRIGUES, 2007). A calcinação das HTs leva à formação dos chamados óxidos mistos, conforme Figura 6.

Figura 6. Esquema da formação de óxido misto proveniente da calcinação de hidrotalcita.



FONTE: Yang et al., 2002 (adaptada).

(A) hidrotalcita com composição $Mg_{0,71}Al_{0,29}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,15}0,46H_2O$; (B) perda de água interlamelar; (C) remoção dos grupos hidroxilas unidos em ligação em ponte Al-(OH)-Mg; (D) remoção dos grupos hidroxilas ligados principalmente ao magnésio Mg-(OH)-Mg; (E) formação de solução sólida de MgO e Al_2O_3 .

Yang et al. (2002) propuseram que a calcinação da hidrotalcita ocorre em quatro etapas (A – E). Em (A) está representada a hidrotalcita de composição $Mg_{0,71}Al_{0,29}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,15}0,46H_2O$, em (B) tem-se o estágio desenvolvido a partir da perda de água interlamelar fracamente ligadas (70 a $190^\circ C$) do material original, já em (C) houve a remoção dos grupos hidroxilas unidos, provavelmente, em ligação em ponte Al-(OH)-Mg (190 a $300^\circ C$) enquanto que em (D) tem-se a remoção dos grupos hidroxilas ligados principalmente ao magnésio Mg-(OH)-Mg (300 a $405^\circ C$) e em (E) tem-se o colapso da rede lamelar, remoção completa de carbonato e formação de solução sólida de MgO e Al_2O_3 .

Muitos estudos promovem a dopagem de HTs com diversos metais. Apesar das escolhas dos metais substituintes se darem a partir das regras do isomorfismo (valores similares para raios iônicos, número de coordenação, energias reticulares e tamanho dos cátions mais os ligantes) sob o ponto de vista catalítico os metais tetravalentes, pentavalentes, ou de grande raio atômico (ex.: lantanídeos), podem dar origem a materiais com estruturas cristalinas e eletrônicas interessantes no aspecto catalítico.

2.5.2 USO DE RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E DE ULTRASSOM NO PREPARO DE HT

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes que variam de 300 a 3000 MHz numa região do espectro eletromagnético que se situa entre a região do infravermelho e as ondas de rádio. O aquecimento por micro-ondas, também conhecido como aquecimento dielétrico, apresenta dois mecanismos de ação: a rotação de dipolo e a condução iônica. O primeiro está relacionado com o alinhamento das moléculas em relação ao campo elétrico aplicado e quando o campo elétrico é interrompido e as moléculas retornam a um estado desordenado, ocorre a liberação da energia absorvida para a orientação dos dipolos na forma de calor. Já o segundo mecanismo se refere ao calor produzido através da fricção que ocorre na migração dos íons dissolvidos sob efeito de um campo eletromagnético (SANSEVERINO, 2002).

O uso de radiação micro-ondas para a síntese de hidrotalcitas é promissor, visto que seu preparo com essa fonte de aquecimento causa efeito na cinética de cristalização do material, havendo também aumento nos valores relacionados à área superficial específica do mesmo (KANNAN; JASRA, 2000). A presença de radiação micro-ondas contribui também com a melhora das propriedades básicas dos hidróxidos duplos lamelares e, nesse sentido, há poucos trabalhos na literatura que estudaram seus efeitos

sobre as propriedades das HTs, sobretudo relacionadas a seu uso como catalisador para produção de biodiesel.

Já o ultrassom é o som a uma frequência superior àquela que o ouvido humano pode ouvir ou distinguir. A sensibilidade do ouvido humano varia de 16 a 16000 Hz, sendo a frequência abaixo disso conhecida como infrassom e a frequência superior a essa, de 16kHz a 1MHz, ultrassom.

O movimento de vibração de um corpo é transmitido às moléculas vizinhas e essas por sua vez, antes de retornarem ao equilíbrio, transmitem a vibração às moléculas adjacentes, propagando-se assim as ondas ultrassônicas. Esse movimento é periódico e gera ciclos de compressão e descompressão do sistema.

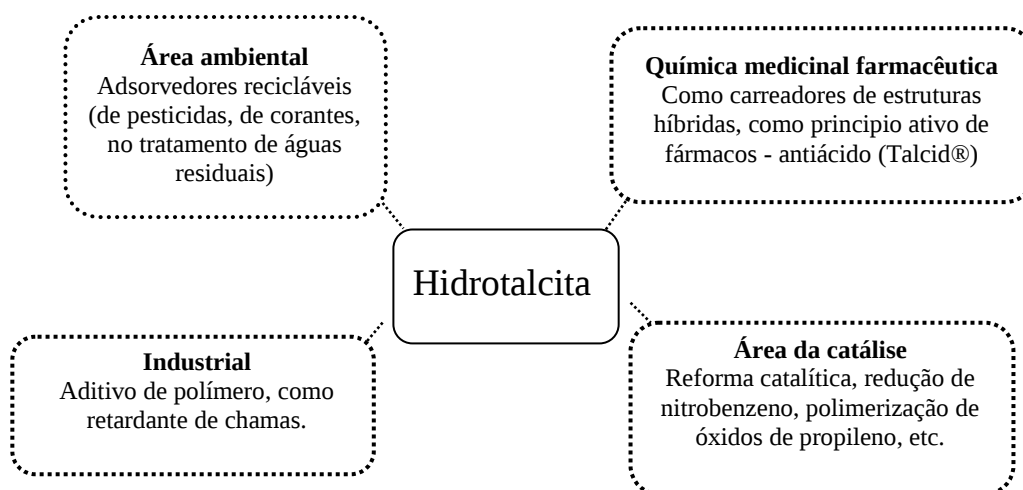
A repetição deste processo gera cavidades na fase líquida e ciclos periódicos acarretam em aumento dessas cavidades (SUSLICK, 1989) até se alcançar um tamanho crítico resultando em uma implosão. Na implosão há liberação de grande quantidade de calor e aumento da pressão em pontos localizados do líquido em curtos períodos de tempo. A temperatura no interior da cavidade durante a implosão pode alcançar valores próximos a 5500°C, e ao redor da cavidade valores próximos a 2100°C, já a pressão é estimada em 500 atm (LORIMER, 1990).

Devido a obtenção de grandes quantidades de calor e alta pressão a utilização de ultrassom durante a preparação de catalisadores sólidos conduz a uma melhora da atividade catalítica quando comparado com catalisador preparado com a mesma composição química empregando-se apenas agitação mecânica (MARTINEZ; DAVOLOS; JUNIOR, 2000).

2.6 APLICAÇÕES DE HIDROTALCITAS

Com fácil metodologia de síntese, as HTs apresentam grande potencial de aplicação tecnológica, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Aplicações de hidrotalcitas em diversas áreas.

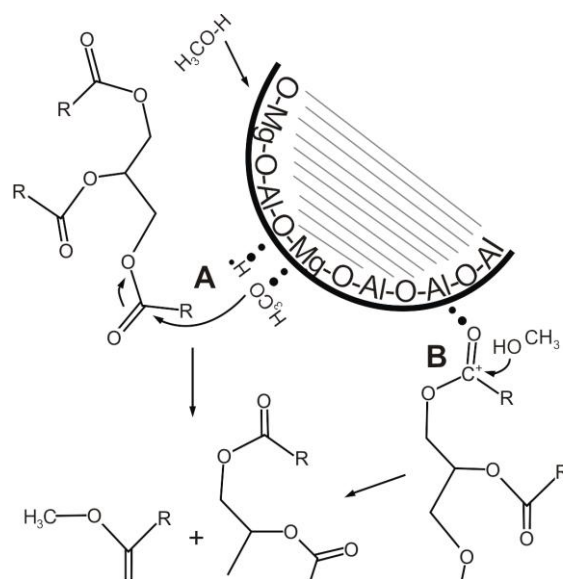


Fonte: EVANS; DUAN, 2006; CONSTANTINO et al., 2010; ZHU et al., 2005.

Embora o principal uso das HTs seja como aditivo para plásticos (SOLYMOSSY, 2005), seu uso como precursores de catalisadores vem sendo bem explorado e desenvolvido.

Uma das características das hidrotalcitas e de seus óxidos é que os tornam boas alternativas como catalisadores, é o fato de reunir em sua superfície elementos de caráter ácidos e básicos de Lewis, que podem atuar de forma combinada tanto na ativação do álcool empregado na transesterificação, como na ativação da carbonila (Figura 8). Ou seja, o uso de óxidos mistos provenientes de HTs como catalisadores para produção de biodiesel se torna promissor, visto que, podem ser usados por via heterogênea ácida e alcalina suprimindo as deficiências relacionadas a cada tipo de processo.

Figura 8. Mecanismo catalítico de sólidos contendo sítios ácidos e básicos de Lewis pela formação de alcóxidos (A) ou pela ativação da carbonila (B).



Fonte: elaborado pelo grupo de pesquisa.

Wenlei, Peng e Chen (2006) investigaram o uso de óxidos mistos catalisadores na metanólise de óleo de soja e concluíram que o processo se mostrou eficaz para produção de biodiesel, com rendimentos em torno de 67% nas condições estudadas. Macala et al. (2008) promoveram a síntese de biodiesel usando os óxidos mistos dopados com 10% Fe^{3+} em substituição ao Al^{3+} e obtiveram rendimentos de 90% de conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos.

2.7 ELEMENTOS TERRAS RARAS

A denominação elementos terras raras se refere a 17 elementos, sendo 15 da série dos lantanídeos que vai do lantânio (La) ao lutécio (Lu), além de escândio (Sc) e ítrio (Y), conforme destacado na Tabela 3.

Tabela 3. Relação dos elementos denominados terras raras.

Nome	Símbolo	Distribuição eletrônica	Número atômico (Z)	Raio Iônico (Å)*
Escândio	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	21	0,745
Ítrio	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	39	0,900
Lantânio	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	57	1,032
Cério	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	58	1,010
Praseodímio	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	59	0,990
Neodímio	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	60	0,983
Promécio	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	61	0,970
Samário	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	62	0,958
Európio	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	63	0,947
Gadolínio	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	64	0,938
Térbio	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	65	0,923
Disprósio	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	66	0,912
Hólmio	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	67	0,901
Érbio	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	68	0,890
Túlio	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	69	0,880
Itérbio	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	70	0,868
Lutécio	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	71	0,848

*Valores de raio iônico considerando estado de oxidação igual a 3.

Os lantanídeos (Ln) se assemelham quanto as suas propriedades físicas e químicas. Com relação ao estado de oxidação dos mesmos, o estado trivalente é o mais comum e mais estável termodinamicamente. Para o cério, o estado de oxidação (+IV) é suficientemente estável em solução aquosa (ISOLANI; MARTINS, 2005).

Ao percorrer a série dos lantanídeos ocorre uma diminuição do tamanho atômico e iônico dos metais à medida que se aumenta o número atômico, sendo ocasionada pelo efeito eletrostático relacionado com o aumento da carga nuclear imperfeitamente blindada pelos elétrons 4f. Como consequência, a basicidade dos elementos lantanídeos decresce ao longo da série ao passo que a eletronegatividade aumenta (LEE, 1999).

As reservas de elementos terras raras têm sido registradas de forma crescente, sendo China, Índia, Austrália, Estados Unidos e Brasil os países detentores das maiores

reservas (GOTO, 2013). Os óxidos de terras raras têm sido estudados como catalisadores e co-catalisadores, pois a adição dos mesmos no material a ser usado como catalisador proporciona melhoras na atividade, seletividade e estabilidade térmica (ISOLANI; MARTINS, 2005).

Srinivas, Rahul e Satyarthi (2011) e Hoelderich; Russbueldt (2010) estudaram o efeito da incorporação de La em hidrotalcitas em variadas proporções e associações com outros metais, tais como Zn e Zr, objetivando a utilização de seus óxidos na transesterificação de triglicerídeos com metanol para produção de biodiesel e concluíram que a atividade catalítica aumentava com o aumento dos sítios catalíticos alcalinos desses materiais.

Bîrjega et al. (2005) estudaram as modificações causadas em HTs dopadas com Y, Dy, Gd, Sm e La e concluíram que com o aumento do raio iônico e, consequente aumento da basicidade, houve aumento da atividade catalítica dos óxidos provenientes das hidrotalcitas para a cianoetilação de etanol com acrilonitrila.

2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.8.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Segundo Mackenzie (1979) a análise termogravimétrica é definida como uma técnica termoanalítica que acompanha a variação de massa de uma amostra em função da temperatura de programação. Essa análise se faz importante, pois torna evidente os eventos térmicos de cada material (mudança de fase, fusão, decomposição, transição vítrea e volatilização) e sua aplicação é muito variada podendo abranger diversos tipos de materiais, como os biológicos, cerâmicas, polímeros, metais e ligas, cristais líquidos, catalisadores, etc.

2.8.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos e a determinação dessa estrutura é feita a partir do reconhecimento dos planos reticulares do material.

Quando a radiação atinge uma determinada família de planos com orientação adequada, a radiação será espalhada pela estrutura periódica dessa família de planos. O espalhamento de raios X pode ser coerente, ou seja, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente (colisão elástica) ou seu oposto, incoerente (colisão inelástica). Para que haja interferência construtiva das ondas espalhadas é necessário que a Lei de Bragg seja obedecida (equação 1) e somente os planos que apresentarem essa interferência é que terão seus sinais representados em um difratograma (ALBERS et al., 2002).

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{eq. 1})$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação; θ é o ângulo de incidência; d a distância entre os planos que formam a família.

Um cálculo muito importante no estudo de materiais é o tamanho do cristalito (D) obtido pela equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, k constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura à meia altura do pico de difração e θ ângulo de difração (RANGEL et al., 2011).

2.8.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Normalmente, as transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho, assim como as eletrônicas ocorrem na região do ultravioleta e visível e as rotacionais na região de micro-ondas.

Para que ocorra absorção na região do infravermelho a molécula deve possuir variação em seu momento de dipolo elétrico como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Tais vibrações moleculares podem ser simétricas ou assimétricas e divididas em deformações axiais (estiramentos) ou deformações angulares, essas últimas podendo ser classificadas como fora do plano ou no plano (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

A espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) é muito utilizada para análises de amostras em pó, pastas e polímeros. O princípio da técnica baseia-se na presença de um cristal (seleneto de zinco, germânio ou diamante) com índice de refração elevado e baixa absorção na região do infravermelho. Quando o feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal) para um menos denso (amostra) ocorre a reflexão. No ponto de reflexão tal feixe age como se penetrasse na amostra e a radiação de penetração é conhecida como onda evanescente, se a amostra absorve certo comprimento de onda evanescente, ocorre atenuação do feixe para comprimentos de onda relacionados às bandas de absorção no infravermelho.

2.8.4 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A área superficial específica é expressa como a razão da área da superfície das partículas de um sólido por unidade de massa, geralmente dada em metros quadrados por grama de material, tal propriedade é diretamente influenciada pelo tamanho, forma,

natureza e composição das partículas e é de fundamental importância no estudo de reações de superfície, análise de adsorção e catálise heterogênea.

Existem várias metodologias para analisar a área superficial específica de um sólido e a análise por BET é um dos modos mais usados e tradicionais de caracterização. A sigla BET está relacionada com as iniciais dos nomes dos pesquisadores que apresentaram o método Brunauer, Emmett e Teller (1938).

A análise da área superficial específica por BET (S_{BET}) é a medida da fisissorção do gás N_2 . Primeiramente a amostra é pré-tratada empregando-se aquecimento e fluxo de gás para remover possíveis contaminações de sua exposição ao ar. A partir disso, o material é resfriado sob vácuo com o emprego do gás N_2 (adsorvato). A cada dosagem de N_2 a pressão é equilibrada e é medida a quantidade de gás adsorvido, construindo-se uma isoterma que relaciona o volume do gás adsorvido com o aumento da pressão a uma temperatura constante, o que permite determinar a quantidade de gás necessária para formar uma única camada sobre a superfície externa do sólido e, conseqüentemente, de seus poros. Em seguida, ocorre o processo de dessorção, similarmente ao processo de adsorção, porém com a redução da pressão exercida. Com isso se obtém as isotermas de adsorção e dessorção, e os cálculos pelo modelo de B.E.T envolve as equações 3 e 4 apresentadas a seguir:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1) \cdot p}{V_m c \cdot p_0} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde V é o volume do gás adsorvido a pressão p;

$(p_0 - p)$ é a pressão de vapor saturada do N_2 à temperatura de adsorção;

V_m é a capacidade de adsorção na monocamada;

$(c-1)$ constante relacionada as energias de adsorção e condensação do gás;

Dessa forma se constrói um gráfico que relaciona $P/V(p_0-p)$ em função de p ou de p_0-p , obtendo-se V_m , usado no cálculo da S_{BET} .

$$S_{BET} = \frac{N_{AV} \cdot \sigma \cdot V_m}{V} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde N_{AV} é o número de Avogadro; V_m é o volume molar (22,41 mL mol⁻¹, 0°C e 1 atm) e σ é a área ocupada por uma molécula.

Sendo assim, a caracterização é de grande importância para se explicar e prever a atividade, seletividade, estabilidade e demais propriedades dos catalisadores empregados em uma reação, havendo uma grande ocorrência de estudos na área de catálise.

2.9. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL –ANP. Boletim mensal do biodiesel, dezembro 2015. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/>> Acesso em 26 janeiro de 2016.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Método simples de caracterização de argilominerais por difração de raio X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, n. 61, p. 276-297, 2014.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 16, p. 2070-2093, 2012.

BELLOTTI, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAÏM, E. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, n. 100, p. 8527–8534, 1996.

BÎRJEGA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 185 – 193, 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Nota técnica DEA 10/14. Consumo de Energia no Brasil – Análises Setoriais**. Rio de Janeiro, p.116, 2014;

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. Dezembro 2015. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/documents>> Acesso em: 27 jan 2016.

BRASIL. LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do BRASIL**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 jan. 2005. p. 8. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/>>. Acesso em; 27 de janeiro de 2015.

BRASIL. LEI Nº 9.478, DE 6 DE AGOSTO DE 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do BRASIL**, Poder Executivo, Brasília, DF, 7 ago. 1997. p. 16925. Disponível em: <<https://www.planalto.gov.br/>>. Acesso em; 31 de julho de 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CHAMPAGNE P. Feasibility of production bio-ethanol from waste residues: A Canadian perspective. **Canada, Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, p. 211-230, 2007.

CHANG M. Harnessing energy from plant biomass. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 11, p. 667-684, 2007.

CONSTANTINO, V. R. L.; CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

DABDOUB, M.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica dos status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DE ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J. P.. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: M.L. OCCELLI; H.E. ROBSON (Eds.). **Synthesis of Microporous Materials: Expanded Clays and Other Microporous Solids**. New York: Van Nostrand Reinhold, v. 2, p. 108-169, 1992.

EVANS, D.G.; DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. **Chemical Communications**, v. 7, p. 485-496, 2006.

GÉRIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GOTO. M. Mercado Internacional de Terras Raras - Visão da CRU International. In: Segundo seminário brasileiro de terras raras, **CTEM**, 2013.

HOELDERICH, W. F.; RUSSBUELDT, B. M. E. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 271, p. 290 – 304, 2010.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World **Energy Outlook 2006**. Paris: IEA, 2007. Disponível em: < <http://www.worldenergyoutlook.org/> >. Acesso em: 28 jan 2016.

ISOLANI, P. C.; MARTINS, T. S.. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

KANNAN, S.; JASRA, R. V. Microwave assisted rapid crystallization of Mg–M(III) hydrotalcite where M(III) = Al, Fe or Cr. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 2311 – 2314, 2000.

LEE, J. D.; Química Inorgânica não tão Concisa; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; **Edgard Blücher Ltda.**: São Paulo, 1999, cap. 29.

LEE, K. T.; LAM, M. K.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, n. 28, p. 500-518, 2010.

LÔBO, P. I.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1592-1608, 2009.

LORIMER, J. P. In Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry. Mason, T. S., Ed.; **The Royal Society of Chemistry**; Cambridge, cap. 2, p. 9, 1990.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MACALA, G. S.; ROBERTSON, A. W.; JOHNSON, C. L.; DAY, Z. B.; LEWIS, R. S.; WHITE, M. G.; IRETSKII, A. V.; FORD, P. C.. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. **Catalysis Letters**, n. 122, p. 205–209, 2008.

MACKENZIE, R.C. Nomenclature in thermal-analysis. **Thermochimica Acta**, v.28, n.1, p.1-6, 1979.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JUNIOR, M. J. O efeito do ultrassom em reações químicas. **Química Nova**, n.23, 2000.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transisterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

NARASIMHARAO, K.; WILSON, K.; LEE, A. Catalysts in production of biodiesel: a review. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 1, p. 1-12, 2007.

PRADO, Jefferson Nery do. **Estudo sobre o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Uma análise sobre os municípios produtores de soja e as cooperativas de agricultura familiar**. 2015. p.103. Tese (Doutorado em Economia Aplicada). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora (MG), 2015.

RAMOS, L. P.; CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

RANGEL, M. C.; FUENTES, E. M.; JUNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, p. 290-296, 2011.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 94 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (RS), 2007.

SAMPAIO, Maria José Fernandes. **Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea**. 2008. p. 55. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Bragança (Portugal), 2008.

SANSEVERINO, A. M.. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p 460, 2000.

SOLYMOSSY, V. **Síntese, caracterização e estudo de propriedades catalíticas de hidróxidos mistos lamelares contendo Cu(II)/Mg(II)/Al(III)**. 2005. 152 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 2005.

SRINIVAS, D.; RAHUL, R.; SATYARTHI, J. K.. Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production. **Indian Journal of Chemistry**, v. 50A, p. 1017-1025, 2011.

SUSLICK, K. S.. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, n. 2, p. 80-86, 1989.

WENLEY, X.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24 – 32, 2006.

YANG, W. S.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SHAIMI, M.; TSOTSIS, T. T.. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, n. 57. p. 2945–53, 2002.

ZHU, M. X.; LI, Y. P, XIE, M.; XIN, H. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. **Journal of Hazardous Materials B120**, p.163–171, 2005

3. CAPÍTULO II

*Síntese, caracterização e avaliação do potencial catalítico
de óxidos derivados de hidrotalcitas dopadas com lantanídeos
(La, Ce, Lu) na produção de biodiesel etílico*

Síntese, caracterização e avaliação do potencial catalítico de óxidos derivados de hidrotalcitas dopadas com lantanídeos (La, Ce, Lu) na produção de biodiesel etílico

ROSSI, Jessika S.*^a, Perrone, O. M.^a, Volanti, D. P.^a, Boscolo, M.^a.

^a Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (UNESP/Ibilce), São José do Rio Preto, SP 15054-000, Brazil
Departamento de Química e Ciências Ambientais, Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica.

RESUMO

Óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas (HTs) dopadas com 1,0 e 2,0% de lantanídeos (La, Ce e Lu) foram investigados como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel etílico por transesterificação. Com o objetivo de se verificar o efeito que o elevado raio dos íons dopantes escolheria provocaria nas propriedades catalíticas dos sólidos as amostras de HTs foram sintetizadas por co precipitação e a obtenção de seus óxidos se deu por calcinação a 450°C. Durante a etapa de caracterização foram realizadas análises termogravimétricas (TGA), de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e área superficial específica. Já para o teste catalítico foi realizada reações de transesterificação com óleo de soja e etanol na proporção 1:20 m/m óleo/etanol e 20% de catalisador (massa do catalisador/massa de óleo), com agitação constante a 120°C por 14 horas. Uma das consequências no aumento do raio iônico (La>Ce>Lu), é o aumento na basicidade dos metais estudados e provável aumento dos sítios catalíticos básicos dos sólidos dopados por eles, melhorando a atividade catalítica para produção de biodiesel. A síntese de biodiesel para os sólidos dopados com 1,0% apresentaram rendimentos superiores aqueles dopados com 2,0%, sendo MgAl₁La e MgAl₁Lu os maiores rendimentos com 80 e 84%, respectivamente.

Palavras-chave: hidrotalcita; óxidos mistos; biodiesel; lantanídeos; catálise heterogênea.

ABSTRACT

Mixed oxides derived from hydrotalcites (HTs) doped with 1.0 to 2.0% lanthanide (La, Ce and Lu) have been investigated as heterogeneous catalysts for ethyl biodiesel production by transesterification. In order to verify the effect that the high ionic radii of chosen dopants cause the catalytic properties of solid samples HTs were synthesized by co-precipitation and obtaining their oxides was given by calcination at 450°C. During the characterization step were performed thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and specific surface area. As for the catalytic test was performed transesterification reactions of soybean oil and ethanol in the ratio 1:20 w/w oil/ethanol and 20% catalyst (weight of catalyst/oil mass) with constant stirring at 120°C for 14 hours. One consequence of the increase in ionic radius (La > Ce > Lu), is the increase in alkalinity of the metals studied and likely increase in basic catalytic sites of solid doped for them, improving the catalytic activity for the production of biodiesel. The biodiesel synthesis for samples doped with 1.0% exhibited higher yields than those doped with 2.0% MgAl₁La and MgAl₁Lu being the highest yields of 80 and 84%, respectively.

Keywords: hydrotalcite; mixed oxides; biodiesel; lanthanides; heterogeneous catalysis.

3.1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores para a produção de biodiesel por transesterificação podem ser ácidos, básicos e enzimáticos e embora a catálise homogênea alcalina seja a principal forma utilizada industrialmente (NARASIMHARAO; WILSON; LEE, 2007), a catálise heterogênea se mostra promissora, visto que, apresenta a possibilidade de reaproveitamento do catalisador, economia com etapas de lavagem, possibilidade de se trabalhar em fluxo contínuo com um reator de leito fixo (ABBASZADEH; MOHAMMAD; GHOLAMHASSAN, 2012), boa qualidade do glicerol gerado no processo, além da facilidade de substituição de metanol por etanol. Atualmente o metanol é o álcool mais aplicado devido à maior eficácia na conversão dos ésteres, promovendo reações mais rápidas e com menores quantidades desse insumo (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). No entanto, embora o etanol apresente características higroscópicas, aumentando a possibilidade de hidrólise dos ésteres e de direcionamento de parte da reação, quando feita por catálise alcalina, para formação de sabão (saponificação), a substituição do metanol pelo etanol é vantajosa por apresentar menor toxicidade, ser ambientalmente mais seguro e renovável (DEMIRBAS, 2005), além de o Brasil apresentar reconhecida capacidade de produção desse combustível. Sakai, Kawashima e Koshikawa (2009) compararam os processos homogêneos e heterogêneos para produção de biodiesel e concluíram que os processos heterogêneos nas condições estudadas se mostraram muito promissores, pois apresentaram custos reduzidos com relação ao gasto de matérias primas e a fatores variáveis.

Dentre os tipos de catalisadores sólidos estudados para produção de biodiesel estão os óxidos inorgânicos, compostos de coordenação, ácidos e bases orgânicas, resinas trocadoras de íons, zeólitas e, em crescente desenvolvimento nos últimos anos,

hidrotalcitas (RAMOS et al., 2011), que são compostas por materiais de baixa toxicidade e apresentam metodologia de preparação simples.

Hidrotalcita (HT) é um mineral argiloso aniônico composto por hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio normalmente intercalados por ânions carbonato e moléculas de água. Os cátions divalentes e trivalentes se localizam no centro de octaedros com os ânions hidroxila em seus vértices, formando camadas planas e positivamente carregadas que são mantidas por ligações de hidrogênio (CONSTANTINO; CUNHA; FERREIRA, 2010) e contrabalanceadas pelos ânions carbonato na região interlamelar. Sua fórmula geral é $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^{m-}_{x/m})^{x-} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} são cátions divalentes, M^{3+} são os cátions trivalentes, x é a razão $M^{3+}/(M^{2+} M^{3+})$ e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m^- .

A calcinação das HTs leva à formação dos óxidos mistos que apresentam área superficial elevada, formação de misturas homogêneas, boa estabilidade térmica e pequenos tamanhos de cristais (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991), características interessantes no aspecto catalítico.

Um grande número de metais tem sido estudado como agentes dopantes substituindo parcialmente magnésio e alumínio produzindo HTs com propriedades objetivadas, controlando o caráter ácido e alcalino de seus sítios catalíticos. A substituição dos íons Al^{3+} na estrutura das HTs por elementos da série dos lantanídeos (Ln) pode levar a modificações na formação de suas redes cristalinas, fazendo com que ocorra compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio que provocaria mudanças muito convenientes em processos catalíticos (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Sendo o lantânio e o cério os elementos iniciais da série lantanídica e o lutécio o último, o trabalho aqui apresentado objetiva o estudo dos óxidos derivados de HTs

produzidas com estes três elementos em substituição parcial ao alumínio para verificar as alterações ocorridas em suas performances catalíticas frente ao uso como catalisadores heterogêneos na etanólise de óleo de soja para produção de biodiesel.

3.2. MATERIAL E MÉTODO

3.2.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS

As amostras de hidrotalcitas foram preparadas de acordo com o método de coprecipitação (DI COSIMO et al., 1998). Soluções aquosas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sendo $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) (Sigma-Aldrich) com $\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+} = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ igual a 3 foram misturadas e gotejadas lentamente em solução aquosa de Na_2CO_3 (16 g L^{-1}) com agitação vigorosa a 60°C e pH mantido em 10 com adição continuada de $\text{NaOH } 4 \text{ mol L}^{-1}$. Os íons Al^{3+} foram substituídos parcialmente na composição dos materiais em 1,0 e 2,0% em mol com a adição dos lantanídeos dopantes.

Ao término do processo de coprecipitação, as soluções foram mantidas sob agitação vigorosa a 60°C por 4 dias. Os precipitados foram separados por filtração, secos em estufa por 12 h a 100°C , seguido de calcinação a 450°C para obtenção dos óxidos mistos. A nomenclatura das amostras é dada por MgAl_xM , onde x é a porcentagem do metal dopante e M é o metal dopante. O material de referência não contém lantanídeos em sua composição.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A difração de raios X das HTs e de seus respectivos óxidos foi realizada em um difratômetro Miniflex 300 (Rigaku) com filtro de níquel e radiação CuK α (Cu K α = 1.540593 Å), operando com 30 kV e 10 mA, em uma faixa angular de 5 a 70°, com taxa de varredura de 2 θ por minuto. A identificação das fases cristalinas foi feita com base nos arquivos do Centro Internacional para dados de difração (JCPDS).

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Spectrum Two (PerkinElmer) com dispositivo ATR na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹.

A área superficial específica foi determinada em um porosímetro Gemini VII (Micromeritics). Aproximadamente 100 mg do óxido foi previamente tratado em um preparador FlowPrep 060 com fluxo de nitrogênio a 110°C por 30 minutos para remoção de água adsorvida, após isso a área superficial foi determinada a partir da curva de adsorção de N₂ usando a equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma termo-balança TGA-4000 (PerkinElmer). Aproximadamente 10 mg de hidrotalcita foi aquecida de 90 a 500°C com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹).

3.2.3 TESTE CATALÍTICO

A síntese de biodiesel foi realizada por transesterificação do óleo de soja com etanol na proporção 1:20 m/m (óleo/etanol) e 20% de catalisador (massa do catalisador/massa de óleo) em reatores de 15 mL sob pressão autogerada, com agitação vigorosa a 120°C por 14 horas.

A quantificação dos ésteres foi baseada em Castro et al. (2008) utilizando GC-FID Clarus 680 (PerkinElmer), coluna capilar Agilent J&W com comprimento de 30 m, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura. A mistura de ésteres alquílicos obtida foi adequadamente diluída em hexano, sendo utilizado como padrão interno heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich 99%). A temperatura do forno da coluna foi programada de 160 a 180°C (4°C min⁻¹) e aumento para 230°C posteriormente (6°C min⁻¹). As temperaturas do injetor e detector foram de 250°C com nitrogênio como gás de arraste (Torres et al. 2008).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

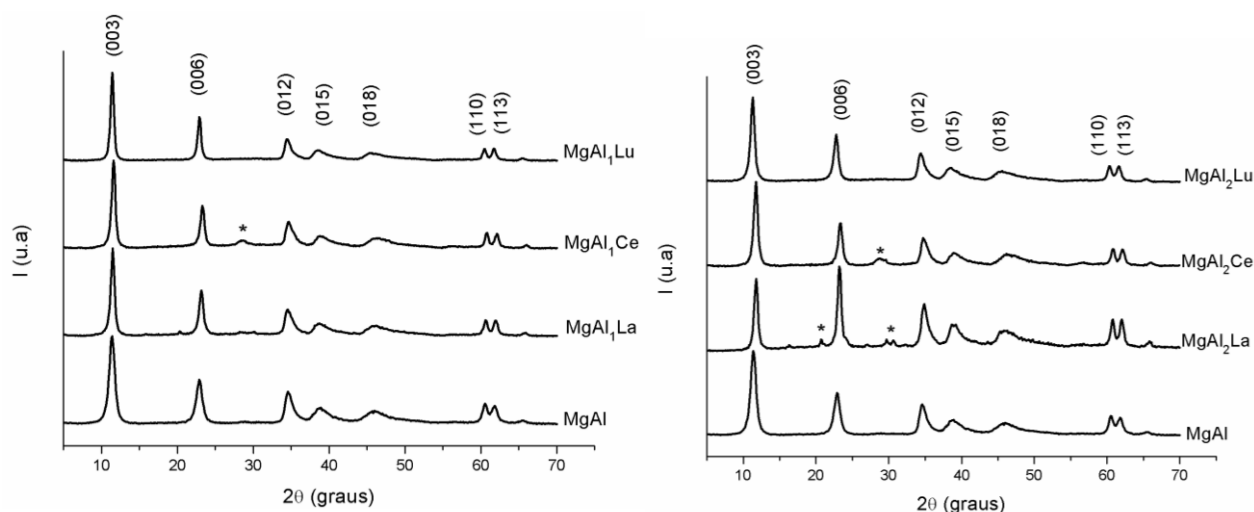
3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

3.3.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas para as hidrotalcitas dopadas com lantanídeos estão apresentados na Figura 9. Os índices de Miller para os picos típicos do mineral estão indexados, sendo (003), (006), (110) e (113) reflexões simétricas enquanto os picos (012), (015) e (018) representam reflexões assimétricas indicando uma estrutura hexagonal com simetria romboédrica (KAMATH; RADHA; PRASANNA, 2011). O índice (003) corresponde ao espaçamento basal, isto é, a soma da espessura da lamela e da região interlamelar (RIVES et al., 2007) e é o pico de maior intensidade.

Figura 9. Difratogramas de raios X para as HTs dopadas com lantanídeos.

(A) HTs dopadas com 1,0% de Ln e em (B) HTs dopadas com 2,0% de Ln.



*indica os picos de fase segregada das hidrotalcitas. Para MgAl₂La as fases segregadas são correspondentes a La₂CO₅ e La₂(CO₃)₂(OH) e para MgAl₂Ce a formação de fase secundária diz respeito a presença de CeO₂.

A presença dos picos em destaque (*) denota formação de fase segregada durante a síntese de hidrotalcitas. Para o sólido dopado com íons 2,0% de La³⁺, os picos atípicos são referentes a presença de La₂CO₅ (JCPDS 23-0320) e La₂(CO₃)₂(OH) (JCPDS 70-1774), isso é devido ao seu elevado raio iônico, o que dificulta sua inserção na rede lamelar. Além disso, o metal possui reduzida eletronegatividade, favorecendo a formação de espécies de carbonato no início da coprecipitação (BÎRJEGA et al., 2005). Já para os materiais dopados com Ce³⁺, os picos atípicos correspondem CeO₂ (JCPDS 34-394) e não somente o raio iônico do cátion quando comparado ao raio do Al³⁺ (0,535 Å) influenciou na dificuldade de sua inserção na rede lamelar, como também sua afinidade por oxigênio, que faz com que o Ce³⁺ seja oxidado a Ce⁴⁺ pelo oxigênio dissolvido na água (MOLINA et al., 2010), dificultando ainda mais a intercalação na rede lamelar devido a valência ser distinta das dos cátions originais de uma hidrotalcita.

A dopagem com íons lantanídeos proporcionou melhora na cristalinidade do material com aumento na intensidade ($I_{(003)}$) e redução na largura à meia altura do pico ($\beta_{(003)}$), conforme Tabela 4.

Tabela 4. Dados cristalográficos das hidrotalcitas.

Material	Parâmetros de rede			$I_{(003)}$	$\beta_{(003)}$
	a (Å)	c (Å)	D (Å)		
MgAl	3,02	22,2	53,0	121	1,32
MgAl ₁ La	3,05	23,0	140	1328	0,59
MgAl ₁ Ce	3,05	22,9	140	1258	0,57
MgAl ₁ Lu	3,06	23,2	157	1520	0,53
MgAl ₂ La	3,05	22,7	140	264	0,63
MgAl ₂ Ce	3,04	22,8	130	634	0,66
MgAl ₂ Lu	3,07	23,4	118	1353	0,68

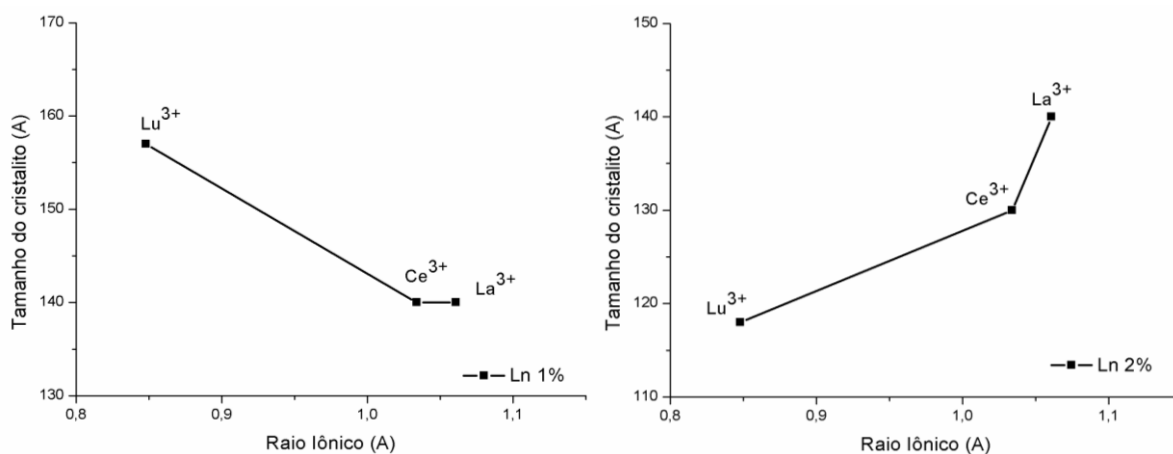
Quanto a caracterização cristalográfica dos materiais sintetizados, o parâmetro a corresponde a distância entre os cátions na rede lamelar e seu valor é dado por $2d_{(110)}$. O parâmetro c é referente à altura da célula unitária da hidrotalcita e seu valor é obtido por $3/2[(d_{(003)}) + (2d_{(006)})]$. Já o parâmetro D , também conhecido como tamanho do cristalito, foi determinado a partir da equação de Debye-Scherrer (RANGEL et al., 2011; RIVES et al., 2006), utilizando a média aritmética dos valores obtidos com o cálculo dos picos (003) e (006).

Houve aumento nos valores obtidos para o parâmetro a para os sólidos dopados quando comparados com o material de referência. Já para o parâmetro c foi observado um aumento com a adição dos metais dopantes quando comparados com a HT de referência, revelando aumento na altura da célula unitária.

A dopagem com lantanídeos proporcionou aumento considerável no tamanho do cristalito com valores superiores ao dobro do apresentado para o sólido de referência. Comparando-se as dopagens de 1,0 e 2,0%, as hidrotalcitas com lantânio e cério tiveram pouca variação no parâmetro D , no entanto o aumento na porcentagem de lutécio inserido na rede acarretou em redução de aproximadamente 25% no valor do tamanho

do cristalito. Além disso, para a série de HTs dopadas com 2,0% o tamanho do cristalito aumentou de maneira proporcional ao raio iônico dos mesmos, conforme Figura 10.

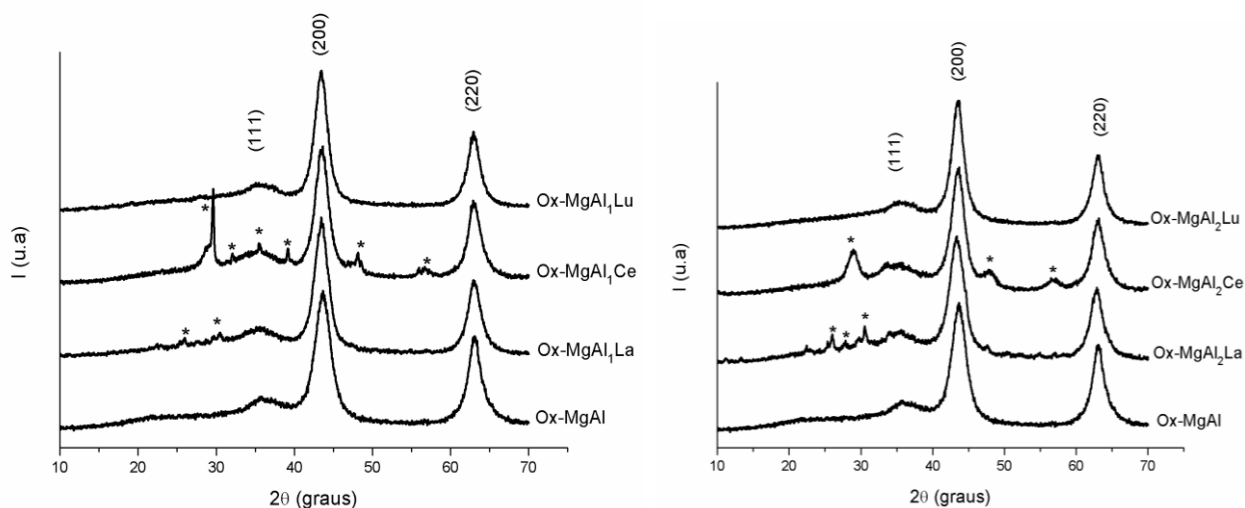
Figura 10. Efeito da variação do raio iônico no tamanho do cristalito.



Com a calcinação das hidrotalcitas a 450°C por 4 h formam-se os óxidos mistos.

Na Figura 11 estão apresentados os difratogramas dos óxidos dopados com lantanídeos.

Figura 11. Difratogramas para os óxidos mistos provenientes das hidrotalcitas dopadas com lantanídeos.



Houve a formação de solução sólida da estrutura cristalina cúbica do óxido de magnésio (MgO) (JCPDS 89-7746). No óxido misto dopado com lantânio foi constatada a presença de fase segregada de La₂O₂CO₃ (JCPDS 84-1963), assim como

para o óxido contendo cério, cuja presença de fase segregada se refere ao CeO_2 (JCPDS 34-394). A formação de fase secundária nos óxidos era esperada, visto que, as hidrotalcitas precursoras de tais sólidos também apresentaram segregação de fases e essas observações são encontradas na literatura (MOLINA; DAZA; MORENO, 2011; PAVEL et al., 2010).

Os dados estruturais obtidos pela difração de raios X e a área superficial para os óxidos estudados estão descritos na Tabela 5. Os parâmetros **a** e **D** foram determinados da mesma forma como ocorreu para as hidrotalcitas, no entanto, os cálculos foram realizados utilizando o pico (200) presentes nos difratogramas dos óxidos mistos (BÎRJEGA et al., 2005).

Tabela 5. Parâmetro de célula (a), Tamanho do cristalito (D) e Área superficial específica (SBET) para os óxidos mistos.

Material	<i>a</i> (Å)	D (Å)	<i>S</i> _{BET} (m ² g ⁻¹)
Ox-MgAl	4,14	33,1	157
Ox-MgAl ₁ La	4,17	43,8	106
Ox-MgAl ₁ Ce	4,20	55,6	97
Ox-MgAl ₁ Lu	4,18	44,7	109
Ox-MgAl ₂ La	4,18	37,3	100
Ox-MgAl ₂ Ce	4,15	41,1	127
Ox-MgAl ₂ Lu	4,17	44,3	108

O tamanho do cristalito para os óxidos aumentou com a inserção dos íons metálicos. Para a série dopada com 2,0% de lantanídeos nota-se uma relação inversamente proporcional entre parâmetro **D** e o raio iônico dos íons dopantes, já para parâmetro **a**, houve um ligeiro aumento nos valores.

A *S*_{BET} apresentou redução de aproximadamente 36% nos materiais dopados com Ln quando comparado com o material de referência, sendo o desvio padrão obtido na ordem de 1%.

3.3.1.2 Análise térmica

O comportamento térmico das hidrotalcitas é caracterizado por duas transições endotérmicas. O primeiro evento térmico entre 100 e aproximadamente 200°C (Δm_1) está relacionado com a perda de água adsorvida e interlamelar. O segundo evento térmico em cerca de 200 e 400°C (Δm_2) é atribuído a desidroxilação da rede lamelar e a descarbonatação (VORONTSOVA, LEBEDEVA, 2014).

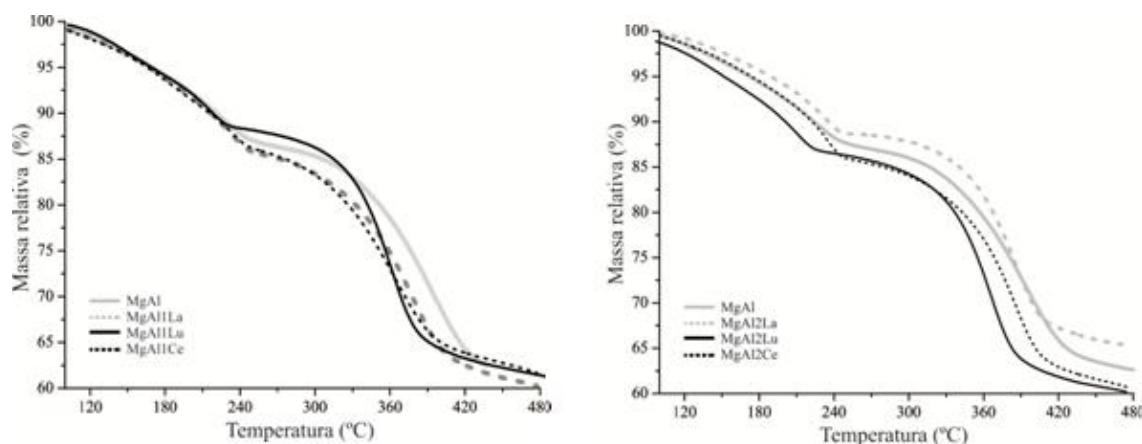
Na Tabela 6 estão expressos os dados referentes às perdas de massa dos eventos térmicos, a variação de massa total (Δm_T) e as temperaturas de ocorrência para os dois eventos (T_1 e T_2).

Tabela 6. Variação de massa total (Δm_T) e para os dois eventos (Δm_1 e Δm_2) das hidrotalcitas dopadas com Ln.

Amostra	T_1 (°C)	Δm_1 (%)	T_2 (°C)	Δm_2 (%)	Δm_T (%)
MgAl	222	12,7	392	23,4	38,7
MgAl ₁ La	224	13,6	376	21,6	36,2
MgAl ₁ Ce	222	12,9	362	19,8	35,4
MgAl ₁ Lu	207	12,9	358	21,6	36,4
MgAl ₂ La	225	12,4	381	21,9	35,6
MgAl ₂ Ce	232	14,8	385	22,0	38,5
MgAl ₂ Lu	205	15,9	367	23,1	35,2

Comparando o perfil termogravimétrico do sólido de referência e dos dopados com lantanídeos (Figura 12) nota-se que, com exceção do lutécio, não houve variações significativas na temperatura de ocorrência do primeiro evento em ambas as séries, já para o segundo evento ocorreu redução nesses valores para todos os sólidos dopados. As HTs com lutécio foram os que apresentaram mudanças mais acentuadas em ambos os eventos, tendo reduções em torno de 15°C para a temperatura de ocorrência do primeiro evento térmico e de 30°C para o segundo evento.

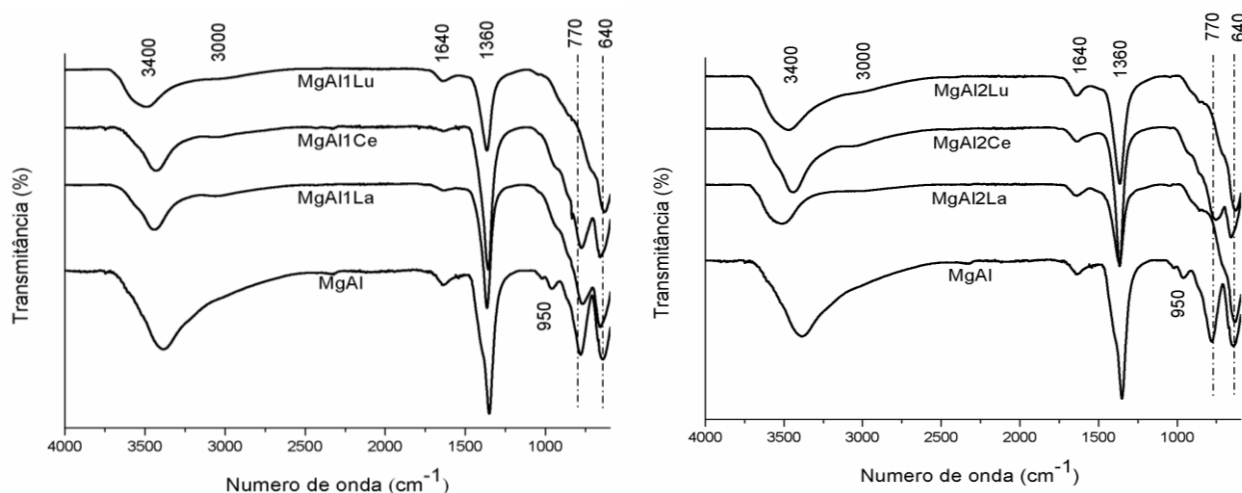
Figura 12. Perfil termogravimétrico para as séries de hidrotalcitas estudadas.
(A) Amostras dopadas com 1% de Ln e em (B) amostras dopadas com 2% de Ln.



3.3.1.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho para as hidrotalcitas dopadas com lantanídeos são apresentados na Figura 13. A banda próxima a 3400 cm^{-1} é atribuída aos ν_{OH} dos grupos hidroxilas da camada lamelar e das moléculas de água. As bandas em 1360 e 640 cm^{-1} se devem aos $\nu_{\text{O-C-O}}$ proveniente do íon carbonato. Bandas em regiões inferiores a 1000 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações metal-oxigênio, sendo em 780 cm^{-1} correspondente as $\nu_{\text{Al-O}}$ e $\nu_{\text{Mg-O}}$ (PRADO et al., 2014) e em 950 cm^{-1} referente a $\delta_{\text{Al-OH}}$ (RIVES et al., 2008). A banda entre $1640\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ corresponde a $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ no espaço interlamelar (PRADO et al., 2014) e cuja intensidade sofre influência do tipo de ânion situado no espaço interlamelar (SANTOS; CORRÊA, 2011).

Figura 13. Espectros de FTIR-ATR das amostras de hidrotalcitas.



A presença de uma absorção de baixa intensidade em 3000 cm^{-1} em todas as amostras dopadas é atribuída a $\nu_{\text{O-H}}$ da ligação de hidrogênio entre moléculas de água presentes no espaço interlamelar e o íon carbonato (RIVES et al., 1999). A intensidade e a definição dessa banda aumentam com a cristalinidade do material, além de evidenciar interações mais fortes entre as lamelas e o espaço interlamelar, resultante de uma estrutura mais ordenada (RIVES et al., 2006). Sendo assim, pode-se inferir que a dopagem com lantanídeos proporcionou aumento da cristalinidade dos sólidos produzidos quando comparada com o material de referência, o que está em concordância com dados da Tabela 4.

3.3.2 TESTE CATALÍTICO

Os óxidos mistos provenientes das HTs dopadas com lantanídeos se mostraram excelentes catalisadores para produção de biodiesel etílico (Figura 14) tendo eficiência 400% superior ao material de referência, cujo rendimento foi de 18%. Desses materiais,

os dopados com 1,0% de La e 1,0% de Lu foram os que mais se destacaram, com desempenho de 80 e 84%, respectivamente.

Os sólidos da primeira série de dopagem tiveram atividade catalítica superior aos dos sólidos da segunda série, no entanto esses últimos apresentaram relação proporcional entre o raio dos íons dopantes e de suas atividades catalíticas na síntese de biodiesel.

A classificação decrescente de capacidade catalítica dos sólidos dopados com 2,0% de lantanídeos segue a seguinte ordem:

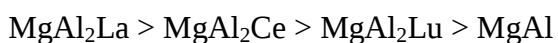
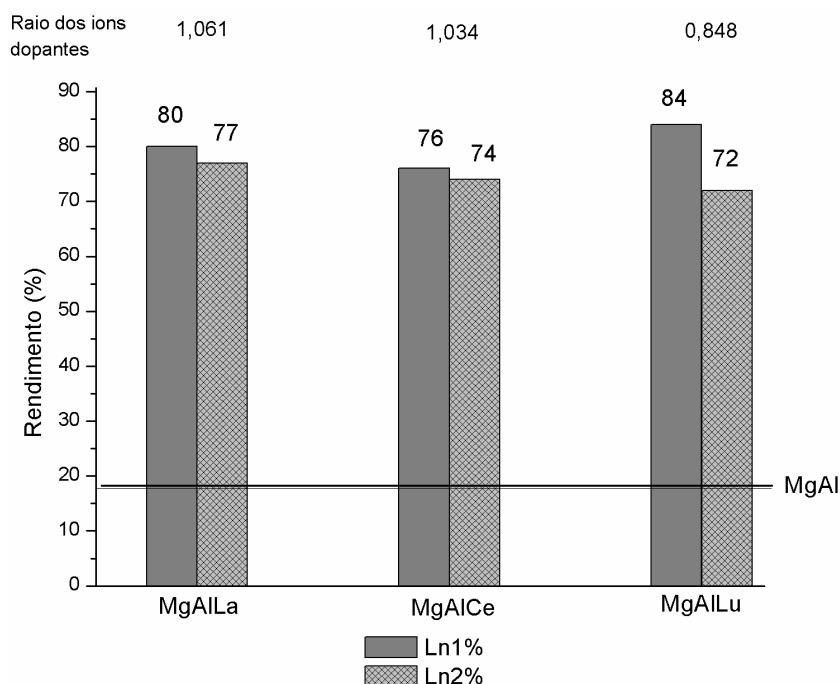


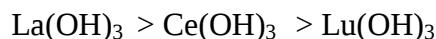
Figura 14. Rendimentos catalíticos obtido nas reações de transesterificação para produção de biodiesel.



Uma das consequências na variação no raio iônico dos metais escolhidos é a variação na basicidade dos mesmos. Sendo os elementos lantanídeos mais básicos que os do grupo III, no qual se encontra o alumínio (ABRÃO, 1994), quanto menor o raio

do íon trivalente, mais forte será sua interação com o ânion hidroxila e menor será a basicidade dos hidróxidos.

Dessa forma, uma classificação decrescente da ordem de basicidade para os hidróxidos desses respectivos metais é a seguinte:



Refaat (2011) relatou que o sucesso dos catalisadores heterogêneos está mais relacionado com os sítios básicos presentes nos sólidos do que com os sítios ácidos e para as amostras dopadas com 2,0% de lantanídeos tal observação se mostrou acertada.

Embora a série dopada com 1,0% não tenha apresentado a mesma tendência demonstrada para as dopagens com 2,0% de lantanídeos Bîrjega et al. (2005) relataram que não somente a presença dos sítios básicos, como também sua força, além da morfologia e distribuição desses sítios se mostram importantes na catálise heterogênea usando óxidos provenientes de hidrotalcitas.

3.4. CONCLUSÃO

A transesterificação de óleo de soja com álcool foi bem sucedida, demonstrando o potencial que os óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas dopadas com 1,0 e 2,0% de La, Ce e Lu têm como catalisadores na síntese de biodiesel.

O desempenho catalítico apresentou relação direta com o tamanho do raio iônico dos metais escolhidos e, conseqüentemente, da basicidade para os materiais dopados com 2,0% de lantanídeos. No entanto, a série de óxidos dopados com 1,0% apresentaram melhores rendimentos, sendo MgAl_1La e MgAl_1Lu os mais promissores com valores a partir de 80%, mais de 4 vezes superior ao obtido com a amostra sem inserção de metais dopantes.

3.5. REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, B. G.; MOHAMMAD, R. O.; GHOLAMHASSAN, N. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138 – 148, 2012.

ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras raras. Rio de Janeiro: **CETEM/CNPq**, 1994. 212 p.

BÎRJEGA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 185 – 193, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CASTRO, H.F.; URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, p. 407–412, 2008.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications.. **Catalysis Today**, n. 11, p. 173-301, 1991.

CONSTANTINO, V. R. L.; CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DEMIRBAS A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p.466-487, 2005.

DI COSIMO J. I.; DÍEZ V. K.; XU M.; IGLESIA E.; APESTEGUÍA C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of catalysis**, v. 178, p. 499–510, 1998.

KAMATH, P. V.; RADHA, S.; PRASANNA, S. V. Polytype Selection by Intercalated Anions: Design and Synthesis of the 3R2 Polytype of the Layered Double Hydroxide of Zn and Al. **Crystal Growth & Design**, v. 11, p. 2287–2293, 2011.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. I. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.

MOLINA, R.; DAZA, C. E.; GALLEGO, J.; MONDRAGÓN, M.; MORENO, S. High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methan. **Fuel**, v. 89, p. 592–603, 2010.

MOLINA, R.; DAZA, C. E.; MORENO, S. Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3886-3894, 2011.

NARASIMHARAO, K.; WILSON, K.; LEE, A. Catalysts in production of biodiesel: a review. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 1, p. 1-12, 2007.

PAVEL, O. D.; BÎRJEGA, R.; SNGRLRSCU, E.; ZAVOIANU, R.; FLOREA, M.; MITRAN, G.; Modifications of the Catalytic Activity for Cyanoethylation Induced by the Memory Effect of Mg/Al-Type Modified Hydrotalcites. **Revista Chimie**. (Buchareat), v. 61, n. 4, p. 395-399, 2010.

PRADO, R. G.; ALMEIDA, G. D. A.; CARVALHO, M. M. O.; GALVÃO, L. M.; BEJAN, C. C. C.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; PASA, V. M. D.. Multivariate Method for Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Calcined Mg–Al Layered Double Hydroxide as Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 144, p. 1062–1073, 2014.

RAMOS, L. P.; CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

RANGEL, M. C.; FUENTES, E. M.; JUNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, p. 290–296, 2011.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, p. 203–221, 2011.

RIVES, V.; BENITO, P.; GUINEA, I.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J. Influence of microwave radiation on the textural properties of layered Double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, p. 148–158, 2006.

RIVES, V.; BENITO, P.; GUINEA, I.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J. Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 292–302, 2008.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, C.. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 133–140, 2007.

RIVES, V.; LABAJOS, F. M.; SASTRE, M. D.; TRUJILLANO, R.. New layered double hydroxides with the hydrotalcite structure containing Ni (II) and V (III). *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 1033–1039, 1999.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3268–3276, 2009.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M.. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274–280, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N.. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, p. 2355–2373, 2008.

TORRES, C. F.; FORNARI, T.; TENLLADO, D.; SEÑORÁNS, F. J.; REGLERO, G. A predictive kinetic study of lipase-catalyzed ethanolysis reactions for the optimal reutilization of the biocatalyst. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 2, p. 105–110, 2008.

VORONTSOVA, O. A.; LEBEDEVA, O. E. Mg–Al–Fe-Containing Layered Hydroxides. *Russian Journal of General Chemistry*, v. 84, n. 8, p. 1463–1467, 2014.

4. CAPÍTULO III

***Influência de ondas ultrassônicas e micro-ondas na síntese e
tratamento de hidrotalcitas e de seus óxidos***

Influência de ondas ultrassônicas e micro-ondas na síntese e tratamento de hidrotalcitas e de seus óxidos

ROSSI, Jessika S.*^a, Perrone, O. M.^a, Volanti, D. P.^a, Boscolo, M.^a.

^a Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (UNESP/Ibilce), São José do Rio Preto, SP 15054-000, Brazil
Departamento de Química e Ciências Ambientais, Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica.

RESUMO

Três séries de hidróxidos duplos lamelares com composição $MgAlLn$, onde Ln são metais da família dos lantanídeos (La, Ce, Yb, Lu) na quantidade de 5,0% foram preparadas por coprecipitação (síntese convencional), coprecipitação assistida por ultrassom e coprecipitação seguida de tratamento com micro-ondas com o objetivo de investigar as alterações que tais energias de alta-frequência poderiam causar nas propriedades estruturais de hidrotalcitas e de seus respectivos óxidos. Sendo assim, o tratamento convencional foi de agitação a 60°C por 4 dias, enquanto que o tratamento com micro-ondas e ultrassom se processou por 30 minutos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e análise da área superficial específica por adsorção de N_2 . Para os sólidos envolvendo La e Ce, íons com grande raio, houve formação de fase segregada, no entanto, o uso de ultrassom e micro-ondas apresentaram mudanças significativamente na estrutura do material, indicando melhoras na inserção desses metais na rede lamelar das hidrotalcitas, além de aumento na área superficial dos óxidos.

Palavras-chave: hidrotalcita; óxidos mistos; ultrassom; micro-ondas.

ABSTRACT

Three series of layered double hydroxides with makeup $MgAlLn$ where Ln is lanthanides metals (La, Ce, Yb, Lu) in amount of 5% were prepared by co-precipitation (conventional synthesis) co-precipitation assisted by ultrasound and co-precipitation followed by treatment with microwaves for the purpose of investigating changes such that high-frequency energy would cause the hydrotalcites structural properties and their respective oxides. Thus, the conventional treatment was stirring at 60°C for 4 days, whereas treatment with microwave and ultrasound was processed for 30 minutes. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and the specific surface area by N_2 adsorption. For all samples involving La and Ce, ions with large radius, there was segregated phase formation, however, the use of ultrasound and microwaves significantly improved insertion of these metals in lattice of hydrotalcites, and increase the surface area of the oxides.

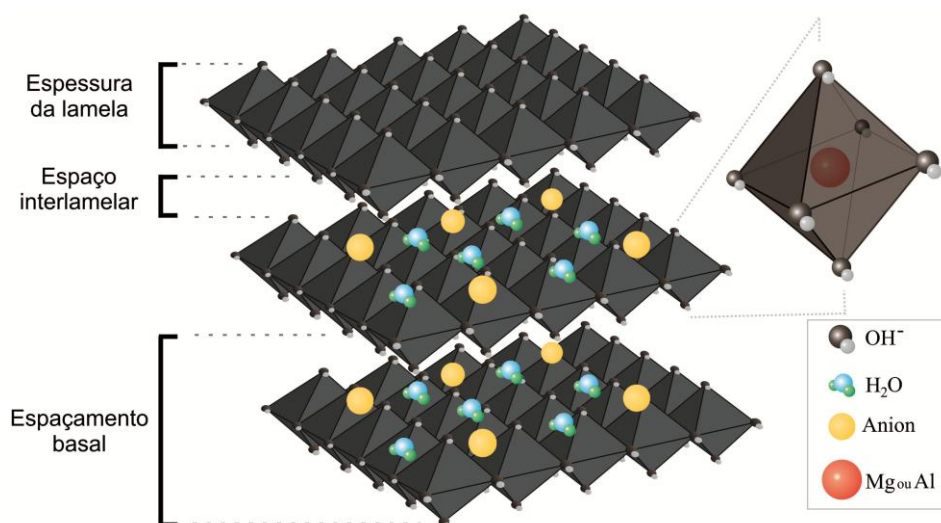
Keywords: hydrotalcite; mixed oxides; ultrasound; microwave.

4.1. INTRODUÇÃO

Com fácil metodologia de síntese, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) do tipo hidrotalcita (HT) apresentam grande potencial de aplicação tecnológica, como por exemplo: adsorvedores recicláveis usados no tratamento de águas residuais, carreadores de substâncias híbridas, antiácido, aditivo de polímero, retardante de chamas e como precursores de catalisadores (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991).

As HTs são argilas naturais ou sintéticas que apresentam regiões lamelares compostas por hidróxidos de magnésio e alumínio e um espaço interlamelar com ânions carbonato e água (PAREDES et al., 2006). Os íons Mg^{2+} e Al^{3+} se localizam no centro do octaedro com os ânions hidroxila em seus vértices, formando camadas planas e positivamente carregadas que são mantidas por ligações de hidrogênio (CONSTANTINO; CUNHA; FERREIRA, 2010), conforme Figura 15. Com a calcinação desse mineral e consequente evolução de CO_2 e H_2O , formam-se os óxidos mistos. Vários são os metais usados como agentes dopantes para substituir parcialmente Mg^{2+} e Al^{3+} produzindo HTs com diferentes propriedades físico-químicas.

Figura 15. Estrutura de uma hidrotalcita



Fonte: Elaborado pelo grupo de pesquisa.

Dentre as formas de se preparar as HTs, o método de coprecipitação é o mais aplicado e para obter-se materiais com bom grau de cristalinidade, o precipitado obtido é submetido a agitação vigorosa com aquecimento constante por horas ou dias. Dessa forma, alternativas para se conseguir boas propriedades de textura e cristalização desses materiais em menor tempo envolvendo o uso de energias de alta-frequência como micro-ondas e ultrassom vêm sendo propostas (RIVES et al., 2006; SEIDA; NAKANO; NAKAMURA, 2002).

A utilização do aquecimento dielétrico promovido pelas micro-ondas tem despertado interesse em química orgânica, síntese de polímeros, processos bioquímicos e síntese de materiais, porque reduz consideravelmente o tempo de reação, aumentando o rendimento dos produtos, além de melhorar a pureza dos materiais fabricados (KAPPE et al., 2011).

O uso de radiação micro-ondas para a síntese de HTs é promissor, visto que seu preparo com essa fonte de aquecimento causa efeito na cinética de cristalização do material, havendo também aumento nos valores relacionados à área superficial específica do mesmo (KANNAN; JASRA, 2000).

Os efeitos químicos provocados pelo ultrassom decorrem do fenômeno da cavitação acústica, processo de formação, crescimento e colapso de bolhas micrométricas durante a sonicação. A geração de cavitação acústica durante a precipitação de sólidos pode alterar os processos de nucleação e crescimento de precipitados em diferentes materiais e vem sendo aplicada em sínteses de materiais orgânicos e inorgânicos (KUPPERMAN; KARPLUS, 1984).

Sendo assim, o objetivo proposto para este trabalho foi estudar as alterações ocorridas na estrutura de HTs dopados com íons de grande raio iônico, como os

lantanídeos (Ln), e de seus respectivos óxidos aplicando radiações de ultrassom e micro-ondas como agentes na síntese e de maturação dos precipitados.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 SÍNTESE DOS SÓLIDOS POR COPRECIPITAÇÃO

As hidrotalcitas foram preparadas por coprecipitação (DI COSIMO et al., 1998), onde soluções aquosas de nitratos de magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e dos lantanídeos escolhidos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sendo $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+}) (Sigma-Aldrich) foram misturadas e gotejadas lentamente em solução aquosa de Na_2CO_3 ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$) com agitação vigorosa a 60°C e pH mantido em 10 com adição de NaOH 4 mol L^{-1} . A razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ foi igual a 3, sendo os íons Al^{3+} substituídos parcialmente na composição dos materiais em 5,0% em mol com a adição dos lantanídeos dopantes.

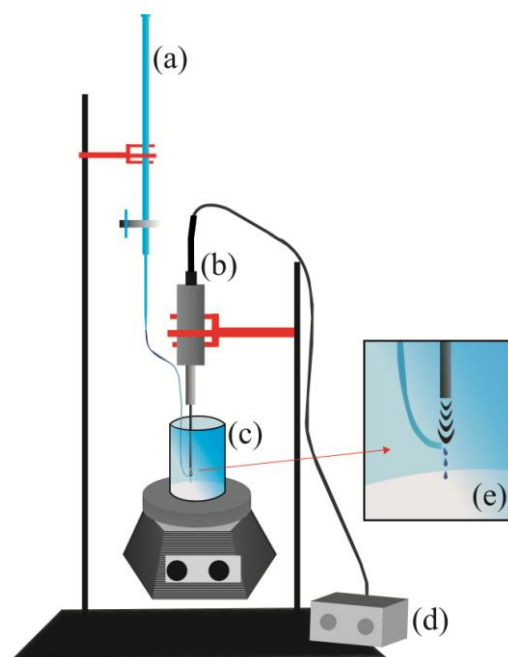
Ao término do processo de coprecipitação, as soluções foram mantidas sob agitação vigorosa a 60°C por 4 dias e a série de materiais sintetizados e tratados dessa forma foi classificada como convencional e tomada como referência para o estudo.

A nomenclatura para os sólidos sintetizados convencionalmente é dada por MgAlLn , onde Ln é o metal dopante.

4.2.2 SÍNTESE DE HTs POR COPRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

No caso de HTs preparadas na presença de ultrassom, a coprecipitação ocorreu conforme o item 4.2.1, porém sem aquecimento. A sonicação foi realizada no momento da coprecipitação, conforme esquematizado na Figura 16.

Figura 16. Esquema da síntese de HT assistida com ultrassom.



Onde (a) contém os íons metálicos a serem gotejados na co precipitação, (b) é a sonda ultrassônica, (c) béquer onde ocorre a síntese do precipitado, (d) gerador de ultrassom e (e) zoom focando a curvatura do tubo de gotejamento das soluções dos íons metálicos sobre a solução de Na_2CO_3 sob forte impacto de ultrassom.

Fonte: Elaborado pelo grupo de pesquisa.

As ondas ultrassônicas foram provenientes de uma sonda de titânio (Fisher Scientific 50 Sonic Dismembrator) com haste de 10 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento, com frequência nominal de 20 kHz e potência de 50 W. Para melhor reprodução e uniformização do procedimento com relação a dissipação de energia no material, o volume final da mistura foi fixado em 250 mL e o tempo de gotejamento/coprecipitação foi mantido igual para todas as sínteses (20 minutos), além disso, após a coprecipitação a sonda ultrassônica foi mantida ligada por mais 30 minutos, como procedimento de maturação do precipitado. A nomenclatura para esses materiais é MgAlLn(US) .

4.2.3 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM MICRO-ONDAS

Para os materiais tratados com micro-ondas, a síntese realizada ocorreu conforme item 4.2.1 seguido de tratamento em um forno micro-ondas doméstico adaptado Panasonic NN-ST352W, com frequência de 2,45 GHz e 800 W de potência (VOLANTI et al., 2010), substituindo o tratamento convencional de 4 dias a 60°C. A temperatura durante o tratamento foi medida por um termopar em contato com o ambiente da amostra e a magnétron foi desligada do controle do painel e então ligada a um controlador externo do tipo proporcional-integral-derivativo (PID) microprocessado INCON -CNT300.

As HTs sintetizadas foram tratadas em reator de teflon com capacidade de 100 mL seguindo o programa de temperatura estabelecida: de 25 a 60°C em 5 minutos e mantido por 30 minutos. A identificação desses materiais é MgAlIn(MO).

Para todos os tipos de síntese os sólidos foram filtrados, secos em estufa e calcinados a 450°C para obtenção dos respectivos óxidos mistos.

4.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

A difração de raios X das HTs e de seus óxidos correspondentes foi realizada em um difratômetro Rigaku Miniflex 300 com 30 kV e 10 mA, utilizando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$) como fonte de radiação. A identificação das fases cristalinas foi feita com base nos arquivos Centro Internacional para dados de difração (JCPDS). As medições foram processadas em uma faixa angular de 5 a 70°, com uma taxa de varredura de 20 por minuto. Os parâmetros de rede foram calculados de acordo com os dados obtidos pelo software e tamanho do cristalito estipulado com base na equação de Debye-Scherrer ((RANGEL et al., 2011).

A área superficial específica dos sólidos foi mensurada pelo método de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER; 1938) em um porosímetro Micromeritics Gemini VII utilizando cerca de 100 mg do óxido, previamente tratado com fluxo de nitrogênio a 110°C por 30 minutos para remoção de água adsorvida.

Os espectros de FTIR foram obtidos a partir de um instrumento PerkinElmer FTIR Spectrum Two com ATR em um comprimento de onda de 500 a 4000 cm^{-1} .

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas das hidrotalcitas para as três séries de síntese estão apresentados na Figura 17. Os picos indexados pelos índices de Miller são típicos de hidrotalcitas (JCPDS 22-700), sendo o plano de difração (003), o pico de maior intensidade, corresponde ao espaçamento basal (RIVES et al., 2007).

Os picos em destaque (*) denotam formação de fase secundária no material e tais segregações se apresentaram para os íons de maiores raios, lantânio e cério. No entanto, a síntese e tratamento de HTs na presença de energias de ultrassom e micro-ondas acarretaram em redução significativa das fases segregadas dos sólidos, melhorando a cristalinidade do material e possível inserção dos substituintes. Os picos em destaque nas HTs dopadas com La^{3+} são referentes a presença de La_2CO_5 (JCPDS 23-0320) e $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ (JCPDS 70-1774), devido ao elevado tamanho de seu raio iônico e da reduzida eletronegatividade, que favorece a ligação com o ânion CO_3^{2-} , formando as espécies de carbonato no início da coprecipitação (BÎRJEGA et al., 2005). Já para o cério, os picos em destaque correspondem ao óxido de cério IV (CeO_2) (JCPDS 34-394) decorrente de seu elevado raio iônico que influenciou na dificuldade de inserção na rede

lamelar e também da alta afinidade por oxigênio, que faz com que o Ce^{3+} seja oxidado a Ce^{4+} , dificultando ainda mais a intercalação na rede lamelar (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MOLINA et al., 2010).

Mesmo com a mudança expressiva nos valores de raios iônicos quando se substitui Al^{3+} por Ln^{3+} (La: 1,032; Ce: 1,010; Yb: 0,868; Lu: 0,848) e com a elevada porcentagem usada para tais substituintes, as dopagens provocaram diminuição da largura à meia altura do pico ($\beta_{(003)}$) e aumento em suas intensidades ($I_{(003)}$), conforme Tabela 7, no entanto, para as amostras tratadas com micro-ondas essa tendência não se confirmou. Cabe destacar que os resultados são diretamente influenciados por fatores como tempo de aplicação da irradiação das micro-ondas e potência de entrada utilizada no sistema.

Mesmo com a mudança expressiva nos valores de raios iônicos quando se substitui Al^{3+} (0,535 Å) por Ln^{3+} (La: 1,032 Å; Ce: 1,010 Å; Yb: 0,868 Å; Lu: 0,848 Å) e com a elevada porcentagem usada para tais substituintes, as dopagens provocaram diminuição da largura à meia altura do pico ($\beta_{(003)}$) e aumento em suas intensidades ($I_{(003)}$), conforme Tabela 7, no entanto, para as amostras tratadas com micro-ondas essa tendência não se confirmou. Cabe destacar que os resultados são diretamente influenciados por fatores como tempo de aplicação da irradiação das micro-ondas e potência de entrada utilizada no sistema

Quanto aos parâmetros de rede, o parâmetro a corresponde a distância cátion - cátion na rede lamelar e seu valor é dado por $2 \times d_{(110)}$. O parâmetro c foi obtido por $3/2[(d_{(003)}) + (2 \times d_{(006)})]$ e seu valor é referente à altura da célula unitária da hidrotalcita. O parâmetro D (tamanho do cristalito), foi determinado a partir da equação de Debye-Scherrer (RANGEL et al., 2011), utilizando a média aritmética dos valores obtidos com o cálculo dos picos (003) e (006).

Figura 17. Difratomogramas de raios X para as séries de síntese das HTs. Em (A) Série da síntese convencional; (B) série da síntese com ultrassom e (C) série da síntese com micro-ondas.

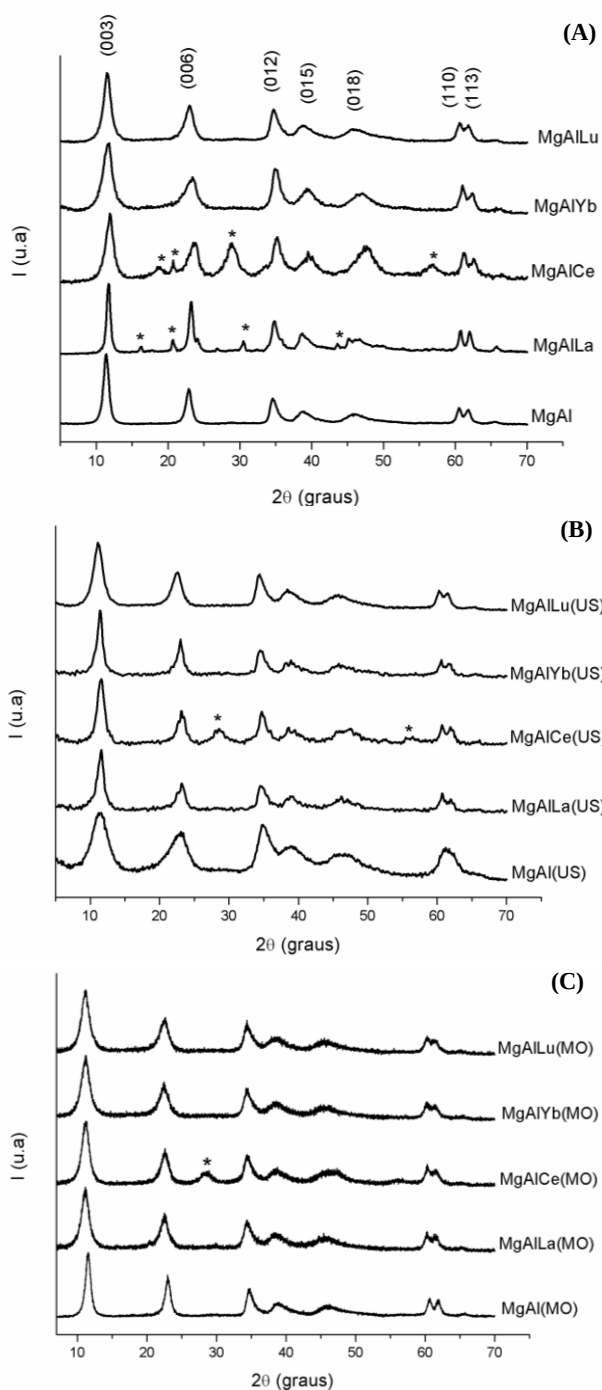
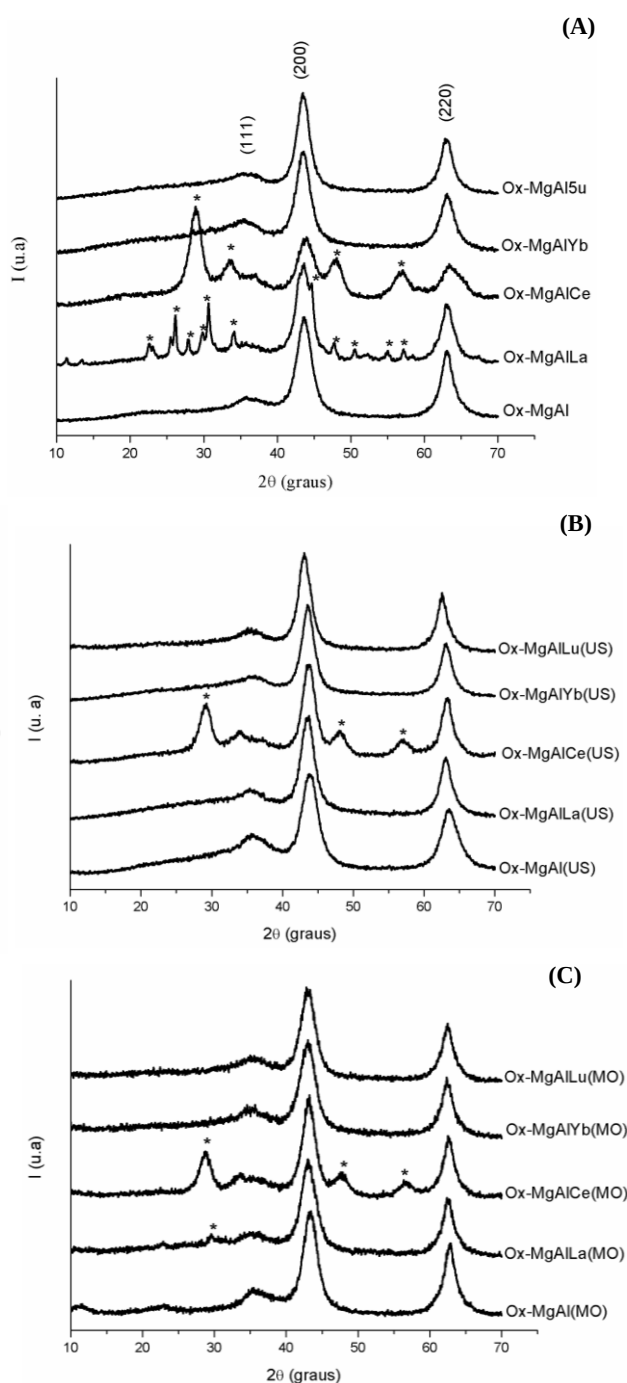


Figura 18. Difratomogramas dos óxidos mistos provenientes das HTs dopadas com lantanídeos e sintetizadas por (A) Síntese Convencional; (B) Ultrassom e (C) Micro-ondas.



De modo geral, a inserção de íons volumosos como lantanídeos na rede acarretou em aumento da distância entre os cátions (parâmetro a), e, embora não se tenha estabelecido uma tendência de variação para o parâmetro c os tratamentos com

ultrassom e micro-ondas proporcionaram aumentos para esses valores quando comparado com a síntese convencional.

Tabela 7. Parâmetros de rede das hidrotalcitas.

Material	Parâmetros de rede		D (Å)	I ₍₀₀₃₎	β ₍₀₀₃₎
	a (Å)	c (Å)			
MgAl	3,02	22,17	52,6	121	1,32
MgAlLa	3,05	22,81	132	335	0,63
MgAlCe	3,03	22,31	57,0	223	1,44
MgAlYb	3,03	22,62	47,8	600	1,58
MgALu	3,05	23,03	60,0	1230	1,31
MgAl(US)	3,02	23,25	29,8	686	2,57
MgAlLa(US)	3,06	23,16	65,0	490	1,18
MgAlCe(US)	3,03	22,15	61,0	600	1,33
MgAlYb(US)	3,04	23,16	88,0	848	0,91
MgAlLu(US)	3,07	23,37	50,4	1180	1,53
MgAl(MO)	3,06	23,08	86,7	1412	0,94
MgAlLa(MO)	3,06	23,81	48,9	525	2,04
MgAlCe(MO)	3,07	23,62	52,6	985	1,65
MgAlYb(MO)	3,06	23,60	43,8	1565	2,07
MgAlLu(MO)	3,07	23,50	48,1	1166	1,73

Na Figura 18 estão dispostos os difratogramas dos óxidos mistos provenientes da calcinação das hidrotalcitas. Assim como notado para as HTs, a formação de fase segregada dos óxidos se deu nas dopagens envolvendo La e Ce e com o uso de energias de alta-frequência melhorou-se a possibilidade de inserção dos íons, sobretudo La³⁺.

Na Tabela 8 estão dispostos os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito para os óxidos mistos estudados.

Tabela 8. Dados cristalográficos para os óxidos dopados com lantanídeos e produzidos por síntese convencional por coprecipitação, coprecipitação assistida com ultrassom e coprecipitação com tratamento com micro-ondas.

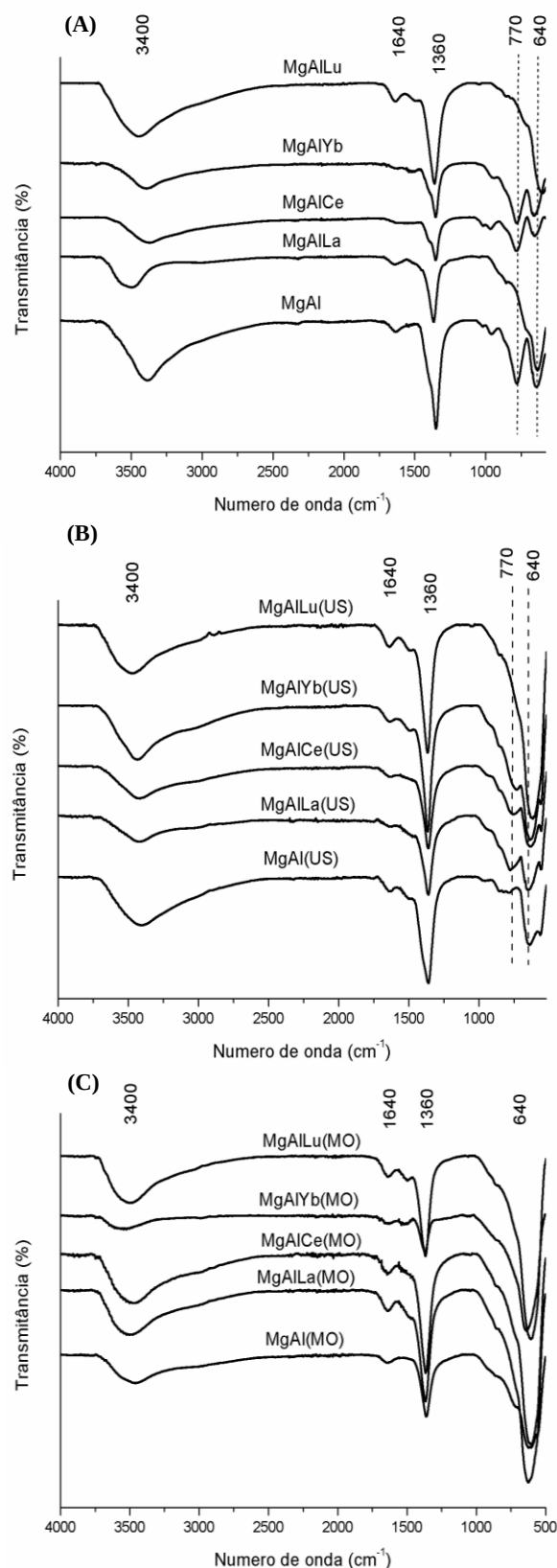
Amostra	Dados cristalográficos					
	Coprecipitação		Ultrassom		Micro-ondas	
	a (Å)	D (Å)	a (Å)	D (Å)	a (Å)	D (Å)
Ox-MgAl	4,16	35,9	4,14	33,1	4,18	36,4
Ox-MgAlLa	4,16	36,3	4,17	39,2	4,22	35,9
Ox-MgAlCe	4,14	34,7	4,14	41,6	4,20	40,0
Ox-MgAlYb	4,17	37,8	4,16	41,5	4,21	34,8
Ox-MgALu	4,17	41,9	4,21	42,4	4,21	36,7

Os valores para o parâmetro **a** apresentaram aumento com a dopagem dos íons lantanídeos, além de aumento nas séries sintetizadas com ultrassom e micro-ondas quando comparado com a série sintetizada por coprecipitação convencional. Já para o parâmetro **D**, não houve tendência de variação e de modo geral os valores foram obtidos foram próximos, cabendo destacar um leve aumento para a série de sólidos sintetizada com sonicação.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de FT-IR são apresentados na Figura 19. A banda próxima a 3400 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos da ligação O-H dos grupos hidroxilas da camada lamelar e das moléculas de água. A banda entre 1640 cm^{-1} corresponde às vibrações das moléculas de água presentes no espaço interlamelar (PRADO et al., 2014). A

Figura 19. Espectros de FTIR-ATR das HTs estudadas. (A) Síntese convencional; (B) síntese com ultrassom e (C) síntese com micro-ondas.



intensidade desta banda está diretamente relacionada com o tipo de ânion e com a quantidade de água nessa região (SANTOS; CORRÊA,2011).

A banda próxima a 1360 cm^{-1} e 640 cm^{-1} se deve aos estiramentos vibracionais das ligações O-C-O provenientes do ânion carbonato. Bandas em regiões inferiores a 1000 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações metal-oxigênio, sendo em 780 cm^{-1} correspondente as vibrações Al-O e Mg-O (PRADO et al., 2014).

As bandas observadas e destacadas são esperadas para as hidrotalcitas, tendo sido obtidas hidrotalcitas com perfil típico mesmo com o uso de energias de alta- frequência.

4.3.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Os valores para área superficial específica (S_{BET}) calculados para os óxidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Área superficial específica dos óxidos sintetizados estudados.

Amostras	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$		
	SC	US	MO
MgAl	157	182	129
MgAlLa	133	204	198
MgAlCe	165	183	165
MgAlYb	179	190	177
MgAlLu	152	169	179

O uso de micro-ondas e de ondas ultrassônicas proporcionaram aumento nas áreas superficiais dos sólidos, sendo o material dopado com La o que apresentou mudanças mais drásticas entre as sínteses, com aumento da S_{BET} próxima 50% quando comparado com os materiais sintetizados por coprecipitação seguido de tratamento com aquecimento convencional

O tamanho médio das partículas depende do número total de núcleos produzidos e a distribuição de tamanho desses núcleos, por sua vez, depende da duração do período de

nucleação (OYAMA; PÁEZ-MOZO; SUÁREZ; 2004). Sendo assim, quando as partículas crescem a partir de um processo de dissolução e precipitação, o que ocorre com o aquecimento convencional, há a maturação de Ostwald, com formação de partículas maiores e bem formadas. No entanto, as radiações de alta-frequência alteram o processo de nucleação de alguns materiais.

Como as radiações micro-ondas apresentam aquecimento dielétrico, os gradientes de temperatura são reduzidos levando a uma nucleação simultânea a dissolução, resultando em maior número de partículas e com tamanhos menores (OH; HWANG; CHOY, 2002) devido ao aquecimento uniforme. Já para as amostras submetidas a sonicação o efeito da cavitação acústica é o que provoca mudanças no crescimento do precipitado devido a dispersão uniforme da mistura.

4.4. CONCLUSÃO

A dopagem de hidrotalcitas com íons trivalentes lantanídeos como substituintes parciais do Al^{3+} na porcentagem escolhida (5,0%) é desafiadora, sendo que para as amostras dopadas com La^{3+} e Ce^{3+} a inserção na rede lamelar apresentou dificuldades e formação de fase segregada de La_2CO_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ e CeO_2 , respectivamente. No entanto, a sonicação e o uso das micro-ondas promoveram melhora na intercalação para esses casos.

A variação na forma de síntese ocasionou mudanças significativas nos dados cristalográficos das HTs e de seus óxidos, embora o tratamento com micro-ondas tenha apresentado uma qualidade de cristalização inferior ao obtido na síntese convencional, o uso de micro-ondas e, principalmente, ultrassom provocaram aumento da área superficial dos sólidos, isso por que as micro-ondas proporcionaram aquecimento

uniforme para a mistura, enquanto que para as ondas ultrassônicas foi a dispersão uniforme que contribuiu para as modificações na nucleação e crescimento dos precipitados.

Sendo assim, a síntese de hidrotalcitas utilizando energias de alta-frequência foi bem sucedida, visto que, apresentaram melhora nos dados de textura e de cristalização em menor tempo de preparo, reduzindo os 4 dias de tratamento convencional a 60°C para 30 minutos de tratamento com ultrassom ou micro-ondas.

4.5. REFERÊNCIAS

- BÎRJEGA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 185 – 193, 2005.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CAVANI, F.; TRIFIRO', F.; VACCARI, A.. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications.. **Catalysis Today**, n. 11, p. 173-301, 1991.
- CONSTANTINO, V. R. L.; CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.
- DI COSIMO J. I.; DÍEZ V. K.; XU M.; IGLESIA E.; APESTEGUÍA C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of catalysis**, v. 178, p. 499–510, 1998.
- KANNAN, S.; JASRA, R. V. Microwave assisted rapid crystallization of Mg–M(III) hydrotalcite where M(III) = Al, Fe or Cr. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 2311 – 2314, 2000.
- KAPPE, C. O.; COZZOLI, P. D.; BAGHBANZADEH, M.; CARBONE, L. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 50, p. 11312 – 11359, 2011.
- KUPPERMAN, D. S.; KARPLUS, H. B.; Ultrasonic wave propagation characteristics of Green ceramics. **Ceramic Bulletin**, n. 63, p. 1505, 1984.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. I. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.
- MOLINA, R.; DAZA, C. E.; GALLEGO, J.; MONDRAGÓN, M.; MORENO, S. High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methan. **Fuel**, v. 89, p. 592–603, 2010.

OH, J. M.; HWANG, S. H.; CHOY, J. H. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particle. **Solid State Ion**, v. 151, p. 285-291, 2002

OYAMA, S. T.; PÁEZ-MOZO, E. A.; BRAVO-SUARÉZ, J. J. Microtextural properties of layered double hydroxides: a theoretical and structural model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, p. 1-17, 2004.

PAREDES, S. P.; FETTER, G.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Iodine sorption by microwave irradiated hydrotalcites. **Journal of Nuclear Materials**, v. 359, p. 155 – 161, 2006.

PRADO, R. G.; ALMEIDA, G. D. A.; CARVALHO, M. M. O.; GALVÃO, L. M.; BEJAN, C. C. C.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; PASA, V. M. D.. Multivariate Method for Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Calcined Mg–Al Layered Double Hydroxide as Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 144, p. 1062–1073, 2014.

RANGEL, M. C.; FUENTES, E. M.; JUNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, p. 290-296, 2011.

RIVES, V.; BENITO, P.; GUINEA, I.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J. Influence of microwave radiation on the textural properties of layered Double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, p. 148-158, 2006.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, C.. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite- like matrixes. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 133-140, 2007.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M.. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274-280, 2011.

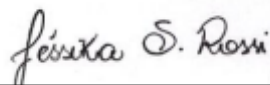
SEIDA, Y.; NAKANO, Y.; NAKAMURA, Y. Crystallization of layered Double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 4, p. 525 – 532, 2002.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA; UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS . (Brasil). D. P. Volanti; D. Keyson; J. A. Varela; E. Longo. **Aparato assistido por microondas para síntese hidrotérmica de óxidos nanoestruturados**. BR n. PI0815393-0, 08 abr. 2008, 07 dez. 2010.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 01 / 04 / 2016

A handwritten signature in black ink, reading "Jéssica S. Rossi", is positioned above a horizontal line.

Assinatura do autor